

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

D. MALLÉJAC

Ingénieur Civil des Mines

PREMIÈRE THÈSE :

**Etude par dilatométrie des défauts ponctuels
à l'équilibre thermodynamique
dans le magnésium**

DEUXIÈME THÈSE :

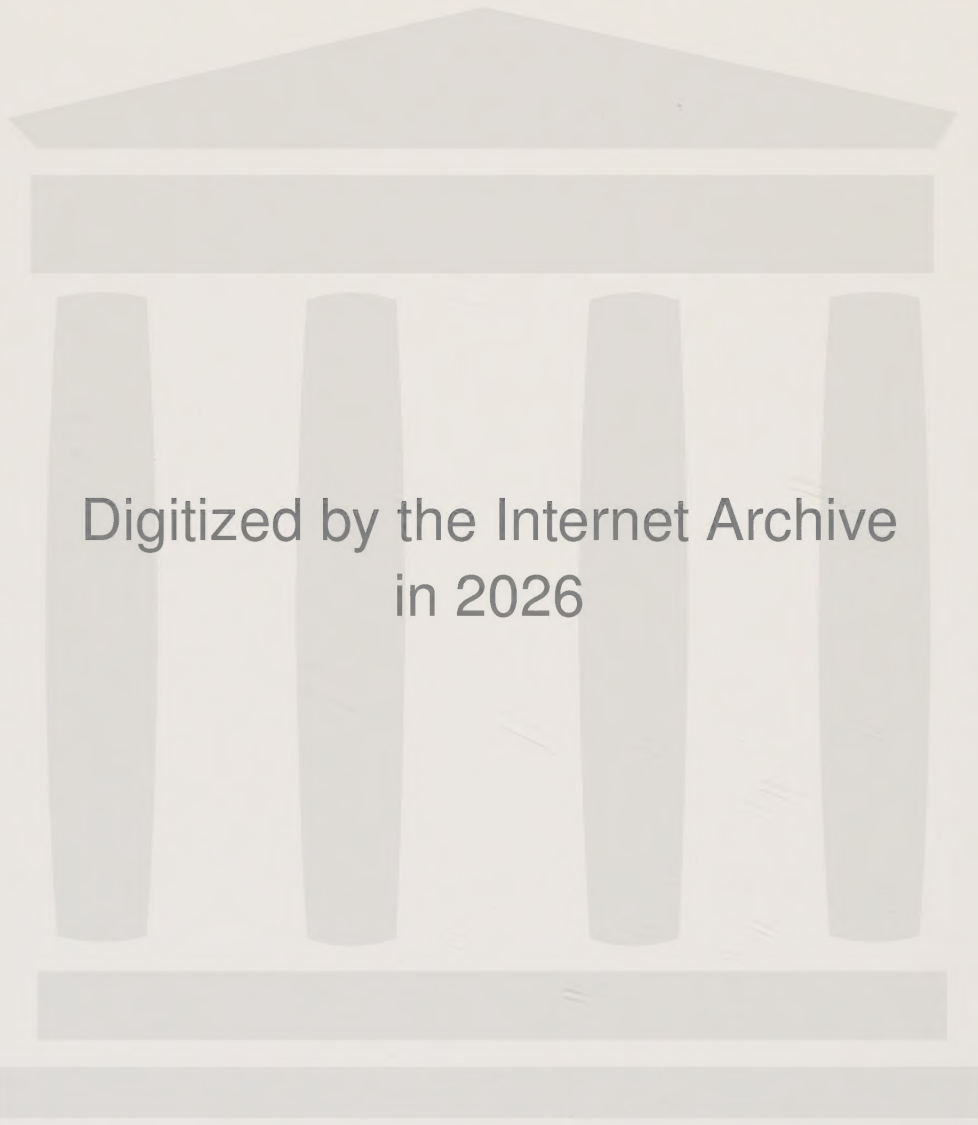
PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 Janvier 1970, devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président : M. DAVOINE

Examineurs : MM. CHAMPIER
FRANÇOIS
JANOT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0001

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

D. MALLÉJAC

Ingénieur Civil des Mines

PREMIÈRE THÈSE :

**Etude par dilatométrie des défauts ponctuels
à l'équilibre thermodynamique
dans le magnésium**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 Janvier 1970, devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président : M. DAVOINE

Examineurs : MM. CHAMPIER
FRANÇOIS
JANOT

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

D. MALLEJAC

Ingenieur-Essai des Ponts

PRÉSENTÉES

Etude par dilatométrie des déformations ponctuelles

à l'équilibre thermodynamique

dans le magnésium



DEUXIÈME PARTIE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 17 Janvier 1970 devant le jury d'examen

Membres du jury

Président : M. DUBOIS
Rapporteur : M. CHAMBERLAIN
Membres : M. LAFITE
M. JACOT

ANNEE SCOLAIRE 1969-1970

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHMORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-LEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEUProfesseurs

MM. ROUBAULT	Géologie	NEEL	Chimie Organique Indus.
VEILLET	Biologie Animale	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie Théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMAR	Calcul différ. & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique expérim.	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HEROLD	Chimie Minérale ind.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* KOCCI	Géologie
* MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N	Chimie Biologique
N	Mécanique Appliquée
N	Analyse Supérieure
N	Méthodes Mathématiques de la Physique
N	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal	MM.	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (E.N.S.I.C.)
Mlle.	GUDEFIN	Physique		BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
	VUILLAUME	Psychophysiologie		JANOT	Physique P.C. Epinal
	FRENTZ	Biologie Animale		CACHAN	Entomologie Appliquée (E.N.S.A.)
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)		JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
	AUROUZE	Géologie		MAINARD	Physique M.P.
	DEVIOT	Physique du Solide		MARTIN	Chimie P.C.
	FLECHON	Physique P.C.		PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle	HUET	Mathématiques C.B.G.		PROTAS	Minéralogie
MM.	VIGNES	Métallurgie			
	JURAIN	Géologie C.B.G.			

Maîtres de Conférences

MM.	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	MM.	GERL	Physique (E.N.S.E.M.)
	RIVAIL	Chimie Appl. (CUCES)		ROQUES	Chimie Minérale
	VILLERMAUX	Génie Chimique		FERRIER	Mathématiques
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)		GILORMINI	Mécanique (I.S.I.N.)
	PAIR	Mathématiques Appl.		N.....	Mécanique des Fluides (ISIN)
	BAUMANN	Physique 1er Cycle		N.....	Mathématiques
	DURAND	Physique		N.....	Mathématiques P.C.
	GRANGE	Physique (ISIN)		N.....	Mathématiques C.B.G.
	DEPAIX	Prob. & Stat.		N.....	Physiologie Animale
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)		N.....	Mathématiques M.P.
	CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)		N.....	Chimie Organique
	HUSSON	Physique (ENSEM)		N.....	Chimie (ENSIC)
	WEISSLINGER	Physique		N.....	Mathématiques

Chargés d'Enseignements

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ
OVAERT - RUYER - WEBER

AVANT - P R O P O S

A l'issue de ce travail réalisé au Laboratoire de Physique du Solide de l'E.N.S.M.I.M., j'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur JANOT qui m'a orienté, dirigé, soutenu dans mes recherches.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur CHAMPIER de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur FRANCOIS, Chef du Service Métallurgie-Physique au Centre d'Etudes de Bruyères-le-Chatel du soutien qu'il m'a apporté auprès du Commissariat à l'Energie Atomique et des moyens qu'il a mis à ma disposition.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur DAVOINE, Directeur de l'Ecole des Mines, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce Jury.

Je remercie également mes camarades de travail et j'accorde une mention toute particulière à ceux qui ont contribué directement par leur esprit d'équipe, leur camaraderie, leur enthousiasme à mener à bien cette étude : MM. B. GEORGE, R. DENIS, G. BIANCHI. Qu'ils soient très étroitement associés à ce travail.

Je ne saurais oublier Madame NAUDIN pour tout le soin qu'elle a apporté à la présentation de ce mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

<u>CHAPITRE 1 -</u>	DEFAUTS PONCTUELS DANS LE MAGNESIUM.	3
1.1 -	DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX HEXAGONAUX.	4
1.1.1 -	Paramètres définissant la concentration à l'équilibre.	4
1.1.2 -	Paramètres définissant la migration des défauts.	7
1.1.3 -	Paramètres définissant l'autodiffusion.	10
1.1.4 -	Approche théorique ou semi-empirique.	12
1.2 -	INTERET PRESENTE PAR LE MAGNESIUM.	13
<u>CHAPITRE 2 -</u>	APPLICATION DE LA METHODE DILATOMETRIQUE.	15
2.1 -	PRINCIPE GENERAL DE LA METHODE.	16
2.1.1 -	Diverses contributions à la dilatation.	16
2.1.2 -	Définition d'un réseau perturbé.	17
2.1.3 -	Accès à la concentration en défauts.	18
2.2 -	LES METHODES D'INVESTIGATION.	19
2.2.1 -	Les variations de longueur macroscopique.	19
2.2.2 -	Les variations de longueur paramétrique.	20
2.3 -	L'APPLICATION EXPERIMENTALE.	21
2.3.1 -	Expression de la concentration en grandeurs finies.	21
2.3.2 -	Symétries cristallines et mesures indépendantes.	22
2.3.3 -	Grandeurs mesurées et mécanismes de formation des défauts.	23
<u>CHAPITRE 3 -</u>	DESCRIPTION DES EXPERIENCES.	26
3.1 -	PREPARATION DES ECHANTILLONS.	27

3.1.1 - Croissance naturelle.	27
3.1.2 - Croissance de monocristaux de gros diamètre.	29
3.1.3 - Croissance orientée.	30
3.1.4 - Usinage final des échantillons.	30
3.2 - DISPOSITIF DE MESURE.	31
3.2.1 - Le système de chauffage - Mesure des températures.	31
3.2.2 - Le dilatomètre optique.	32
3.2.3 - Le dilatomètre à rayons X.	33
3.3 - DESCRIPTION D'UNE CAMPAGNE DE MESURES.	33
3.3.1 - Mise au point - Réglages permanents.	34
3.3.2 - Réglages périodiques - Les mesures.	36
<u>CHAPITRE 4 - TRAITEMENT DES INFORMATIONS.</u>	39
4.1 - LE TRAITEMENT DES MESURES MACROSCOPIQUES - LE PROGRAMME DILAMACO.	40
4.1.1 - Contrôle de quelques erreurs détectables.	40
4.1.2 - Calcul des dilatations relatives.	41
4.2 - LE TRAITEMENT DES MESURES PARAMETRIQUES - LE PROGRAMME DIPICOLA.	42
4.2.1 - Traitement des mesures paramétriques.	43
4.2.2 - Ajustement des paramètres géométriques du dilatomètre.	44
4.3 - COMPARAISON DES MESURES MACROSCOPIQUES ET PARAMETRIQUES - LE PROGRAMME HEXALAC.	46
<u>CHAPITRE 5 - ETUDE DU MAGNESIUM.</u>	49
5.1 - CHOIX DES OPTIONS DE CALCUL.	50
5.1.1 - Traitement des dilatations macroscopiques.	50
5.1.2 - Traitement des dilatations paramétriques.	51
5.1.3 - Calcul des caractéristiques des défauts ponctuels.	52
5.2 - CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.	53
5.2.1 - Mesures macroscopiques.	53
5.2.2 - Mesures paramétriques.	56

5.3 - RESULTATS.	57
5.4 - DISCUSSION DES RESULTATS.	58
CONCLUSION.	64
ANNEXE 1. Méthode des moindres carrés.	66
BIBLIOGRAPHIE.	
TABLEAUX	
FIGURES.	

INTRODUCTION

Dans les théories de l'état solide, les concepts de cristal parfait, ou cristal idéal, pour lesquels la périodicité tridimensionnelle est rigoureusement respectée, ou simplement affectée par l'agitation thermique, il est fait abstraction de l'individualité de chaque échantillon... En effet, un cristal réel comporte de très nombreuses imperfections dont la nature et le nombre dépendent aussi bien des traitements antérieurs que de sa situation actuelle.

Certaines propriétés ne peuvent s'expliquer que par la présence de ces défauts et rares sont celles qui n'en subissent pas l'influence. La connaissance de ces effets ouvre donc la possibilité de modifier dans un sens désiré les propriétés d'un échantillon... On devine ici le rôle joué par les défauts de réseau dans les applications pratiques et on s'explique volontiers le nombre des études dont ils font l'objet.

On classe généralement ces imperfections en défauts ponctuels et défauts étendus. Un défaut du premier type n'affecte qu'un nombre restreint et localisé de sites, tandis qu'un défaut du second type peut s'étendre sur une ou plusieurs dimensions dans une partie importante du réseau... Dans la présente étude, nous considérerons presque exclusivement les défauts ponctuels dans les métaux, et tout particulièrement dans le magnésium sur lequel ont été menées les expériences. Ce sont essentiellement *la lacune* : site inoccupé dans le réseau, et *l'interstitiel* : atome situé dans une position n'appartenant pas au motif cristallin.

La thermodynamique permet par un raisonnement très simple d'exprimer la concentration de ces défauts à l'équilibre sous la forme :

$$C_d = Z \exp \frac{S_f}{K} \cdot \exp - \frac{H_f}{kT} \quad (1)$$

Z est un facteur géométrique de l'ordre de quelques unités, H_f et S_f sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du réseau dues à la formation d'un défaut. k est la constante de Boltzmann et T la température Kelvin.

Pour des pressions voisines de 1 atmosphère, la relation (1) peut s'écrire approximativement sous la forme :

$$Cd = Z \exp \frac{S_f}{k} \cdot \exp - \frac{E_f}{kT} \quad (2)$$

où E_f est ici la variation d'énergie interne due à la formation d'un défaut.

La connaissance de E_f et S_f conduit donc directement à la concentration... La forme de la relation (2) permet de prévoir un type de défauts ponctuels prépondérant pour lequel E_f est la plus faible. C'est ainsi que dans les métaux, seule la concentration en lacunes est généralement appréciable...

Peu de modèles théoriques permettent de rendre compte d'une énergie de formation satisfaisante. FUMI⁽¹⁾ utilise avec un certain succès la règle de Friedel ; GERL⁽²⁾ donne un calcul applicable aux métaux de transition, bien vérifié pour le nickel. Il corrige également les énergies de Fumi dans le cas de métaux alcalins et obtient un bon accord avec l'expérience.

Les méthodes expérimentales sont également délicates. Elles ont été menées sur des structures simples, principalement la structure cubique à face centrée. Les mesures peuvent se faire directement à l'équilibre thermodynamique dans le cas où il est possible d'isoler et d'analyser l'effet propre aux lacunes^(3 - 10), ou après une trempe suffisamment rapide pour permettre de conserver la plus grande partie de la concentration d'équilibre^(11 - 17). On peut en conclure que l'énergie de formation des lacunes est de l'ordre de 1 eV et la concentration au voisinage du point de fusion de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} .

Les travaux sur les structures hexagonales sont encore peu nombreux. L'anisotropie, même faible, constitue un obstacle important à certaines mesures et quelques propriétés physiques ou chimiques rendent mal commode la manipulation des échantillons. Ces métaux offrent cependant un intérêt certain. La structure hexagonale compacte est très répandue ; elle comporte une anisotropie simple dont l'étude constitue une première démarche vers les structures plus complexes... En outre, le magnésium a un réseau hexagonal presque parfait. Nous verrons qu'il offre également un gros intérêt pratique, principalement en ce qui concerne l'élaboration d'alliages légers.

CHAPITRE 1

DEFAUTS PONCTUELS DANS LE MAGNESIUM

Avant d'aborder un élément particulier, il peut paraître intéressant de faire le point sur les connaissances actuelles en matière de défauts ponctuels dans la structure hexagonale compacte. Nous examinerons ensuite les caractères spécifiques du magnésium.

1.1 - DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX HEXAGONAUX.

L'investigation des défauts ponctuels dans les métaux de structure hexagonale compacte en est encore à ses premiers pas. Bien que l'effort en la matière soit considérable, les incertitudes sont nombreuses... les échecs ou les contradictions sont fréquents ... les résultats confirmés sont quasi inexistantes. SCHUMACHER⁽¹⁸⁾ fait une revue critique très complète et très détaillée sur le sujet. Nous lui faisons de larges emprunts dans ce chapitre. Retenons simplement les études les plus significatives, et en particulier celles qui conduisent aux paramètres essentiels.

1.1.1 - Paramètres définissant la concentration à l'équilibre.

Il s'agit ici, suivant la relation (2), de l'énergie et de l'entropie de formation E_f et S_f . La méthode consiste à mesurer la concentration C_d en fonction de la température. Deux techniques sont applicables:

1.1.1.1 - Mesures à l'équilibre thermodynamique.

La concentration en défauts est mesurée à l'état d'équilibre par son influence sur une propriété physique du métal. GERTSRIKEN et SLYUSAR^(19, 20) ont ainsi analysé sous la forme :

$$\phi(T) = A + BT + CT^2 + D \exp - E_f/kT \quad (1.1)$$

la résistivité électrique et les variations de longueur. Le dernier terme correspond à l'effet des défauts. E_f est l'énergie de formation cherchée. Ils obtiennent respectivement : dans le cas du zinc 0,31 et 0,44 eV, dans le cas du cadmium 0,36 et 0,39 eV... C'est également par des mesures semblables de résistivité que HILLAIRET⁽²¹⁾ obtient $E_f = 0,36$ à $0,39$ eV pour le cadmium et MAIRY⁽²²⁾ 0,81 eV pour le ma-

gnésium.

Quelques études sont basées sur les mesures de capacité calorifique : KANEL et KRAFTMAKHER⁽²³⁾ donnent l'expression de la concentration de lacunes dans le zirconium :

$$C_l = 100 \exp - 1,75 \text{ eV/kT} \quad (1.2)$$

De même SHESTOPAL⁽²⁴⁾ donne pour le titane :

$$C_l = 170 \exp - 1,55 \text{ eV/kT} \quad (1.3)$$

GILDER et col.⁽²⁵⁾ ont obtenu par dilatométrie : $E_f = 0,50 \text{ eV}$, $S_f = 2,3 \text{ k}$ pour le zinc. Ils extrapolent les mesures obtenues à basse température en utilisant la théorie élaborée par GRUNEISEN⁽²⁶⁾ et reprise par RILEY⁽²⁷⁾. Ce sont là des mesures quelque peu grossières car il est nécessaire d'isoler l'effet dû aux défauts, donc de faire des hypothèses d'extrapolation sur les propriétés du cristal parfait.

Une méthode plus élaborée, imaginée et appliquée par SIMMONS et BALLUFFI^(6 - 9) sur les structures cubiques à faces centrées, permet de mesurer directement l'effet des défauts ponctuels sur la dilatation thermique. Nous l'exploitons dans ce travail et nous y reviendrons en détail. A notre connaissance, la seule application de cette technique aux métaux hexagonaux a été menée par FEDER et col.⁽²⁸⁾ sur le cadmium. Ils obtiennent ainsi $E_f = 0,40 \text{ eV}$ pour l'énergie de formation et $S_f = 0,7 \text{ k}$ pour l'entropie de formation. Suivant des renseignements informels, il semblerait que les mesures, effectuées sur des échantillons petits, sont obtenues par une amplification optique. Cette technique laisse planer quelque incertitude sur la précision du résultat.

Mais pour éviter les difficultés expérimentales de cette dernière méthode, ainsi que les hypothèses hasardeuses des précédentes, on a souvent recours aux mesures après trempe.

1.1.1.2 - Les mesures après trempe.

Les défauts sont créés dans un état d'équilibre connu puis trempés jusqu'à un état de référence. On évite ici les incertitudes de l'extrapolation, mais on rencontre une nouvelle difficulté :

l'évaluation de la proportion de défauts effectivement retenue par la trempe. Ici encore, la concentration est mesurée par l'intermédiaire d'une propriété physique.

Suivant cette méthode, TSIEN⁽²⁹⁾ a effectué sur le cadmium des mesures de variation de longueur. La perte d'une partie des défauts au cours de la trempe est mise en évidence par le fait que les résultats sont fonction du diamètre de l'échantillon. En extrapolant au diamètre nul, TSIEN obtient la concentration en lacunes sous la forme :

$$Cl = \frac{\Delta V}{\alpha V} = \frac{A_0}{\alpha} \exp - \frac{E_f}{kT} \quad (1.4)$$

T est ici la température de trempe, α est la relaxation du réseau autour d'une lacune. $A_0 = 0,026$ et $E_f = 0,31$ eV.

Toujours sur le cadmium, après avoir montré qu'à la suite de trempes répétées, les lacunes se rassemblent en bulles aux joints de grains, STAVITSKIY^(30 - 31) en déduit une valeur, peut-être hasardeuse, de 0,37 eV pour l'énergie de formation.

La trempe du zinc provoque un durcissement observé par FEGREDO⁽³²⁾ ainsi que par LI et col.⁽³³⁾. Ce durcissement, conséquence de l'agglomération des lacunes, ne permet pas d'accéder à une énergie de formation.

BEEVERS⁽¹⁶⁾ a trempé du magnésium jusqu'à -80° C. Il en tire une énergie de 0,89 eV. SCHUMACHER⁽¹⁸⁾ admet cette valeur comme un ordre de grandeur satisfaisant, mais critique la manière de l'obtenir car BEEVERS traite en défauts isolés des lacunes qui sont vraisemblablement sous forme d'amas.

Sur le cobalt, KAMEL et BOTROS⁽³⁴⁾ ont exprimé le frottement interne après trempe sous la forme :

$$\Delta Q^{-1}(0) = A \exp - E_f/kT \quad (1.5)$$

avec $E_f = 1,25$ eV. Mais il s'agit là de l'énergie de formation dans la phase cubique à faces centrées puisque les températures de trempe vont de 560° C à 1060° C.

1.1.1.3 - Tableau récapitulatif des paramètres définissant la concentration à l'équilibre thermodynamique.

ELEMENT	E_F	S_F	METHODE	REFERENCE
Cadmium	0,36	0,7 k	R/E	GERTSRIKEN ^(18,19)
	0,39		L/E	"
	0,36 - 0,39		R/E	HILLAIRET ⁽²⁰⁾
	0,40		(L+A)/E	FEDER ⁽²⁴⁾
	0,31		L/T	TSIEN ⁽²⁵⁾
	0,37		D/T	STAVITSKIY ^(26,27)
Zinc	0,31	2,3 k	R/E	GERTSRIKEN ^(18,19)
	0,44		L/E	"
	0,50		L/E	GILDER ⁽²⁵⁾
Magnésium	0,89		R/T	BEEVERS ⁽¹⁵⁾
	0,81		R/E	MAIRY ⁽²¹⁾
Zirconium	1,75		C/E	KANEL ⁽²²⁾
Titane	1,55		C/E	SHESTOPAL ⁽²³⁾
Cobalt	1,25		F/T	KAMEL ⁽³⁰⁾

R = résistivité ; L = longueur ; A = paramètre cristallin ;

D = densité ; C = capacité calorifique ; F = frottement interne ;

E = mesures à l'équilibre thermique ; T = mesures après trempe.

1.1.2 - Paramètres définissant la migration des défauts.

Les techniques de trempe permettent de créer une sursaturation en défauts ponctuels. Mais il est également possible de créer des défauts hors d'équilibre par écrouissage ou par irradiation. L'étude de la cinétique de retour à l'équilibre conduit alors aux paramètres de migration. Cette cinétique se fait suivant la loi :

$$\frac{dCd}{dt} = - A Cd \exp \frac{S_m}{k} \exp - \frac{E_m}{kT} \quad (1.6)$$

où Cd est la concentration en défauts, A un coefficient caractéristi-

que du métal, S_m et E_m sont respectivement l'entropie et l'énergie de migration. C'est essentiellement cette énergie qu'il importe de mesurer.

1.1.2.1 - Etude des revenus après trempe.

Cette méthode, très utilisée sur les métaux de structure cubique à faces centrées, se heurte ici à de sérieuses difficultés dont les plus graves sont sans doute l'anisotropie et la grande mobilité des lacunes, même à basse température. Peu de valeurs sont avancées pour l'énergie de migration.

SPRUSIL⁽³⁵⁾ obtient deux stades de restauration de la résistivité induite par trempe dans le cadmium. Le premier pourrait être dû à la migration des lacunes et donne une énergie de migration de 0,23 eV.

Sur le magnésium, le spectre de recuit de BEEVERS⁽¹⁶⁾ lui permet d'obtenir une énergie d'activation de 1,54 eV qui est vraisemblablement liée à la restauration des amas. Par contre, LEVY et al.⁽³⁶⁾ étudient l'influence de la pureté sur le spectre de restauration et obtiennent 0,5 à 0,6 eV, ordre de grandeur satisfaisant.

Sur le zinc et les autres métaux hexagonaux, cette méthode n'a pas donné, à notre connaissance, de résultats positifs.

1.1.2.2 - Etude des revenus après irradiation.

Ici les études sont nombreuses, mais les spectres complexes rendent l'interprétation difficile et les résultats incertains.

NIHOUL⁽³⁷⁾ a observé sur le zinc bombardé aux neutrons deux stades de restauration bien caractérisés. Le premier, à 105° K, donne une énergie de 0,21 eV qui pourrait être attribuée à la migration des interstitiels, le second, dont l'énergie d'activation est de 0,50 eV, pourrait être dû aux lacunes.

Par la même méthode, NICLOUD⁽³⁸⁾ obtient un stade à 140° K sur le magnésium. L'énergie d'activation correspondante, de 0,40 à 0,45 eV, pourrait être attribuée aux lacunes, mais SCHUMACHER⁽¹⁸⁾ l'attribue plus volontiers aux interstitiels.

Il convient également de citer, entre autres, les travaux de COLTMAN et col.^(39 - 41) sur le cadmium, le zinc, le cobalt, de DELAPLACE et col.⁽⁴²⁾, O'NEAL et CHAPLIN^(43,44) sur le magnésium.

1.1.2.3 - Etudes des revenus après écrouissage à froid.

La difficulté vient ici de deux phénomènes contradictoires et concomittants à basse température : la mobilité des défauts et la fragilisation du métal.

STEVENSON et PEIFFER^(45 - 47) ont travaillé sur deux qualités de cadmium. Une déformation de 6% à 77° K provoque à cette température une augmentation de résistivité de 20% qui se restaure partiellement entre 120 et 180° K. Les énergies d'activation sont de 0,24 et 0,34 eV respectivement pour des puretés de 99,99 % et 99,999%. Les auteurs attribuent ces énergies à la migration des lacunes et aux liaisons lacune-impureté. C'est par la même technique que SHARP⁽⁴⁸⁾ obtient une énergie de migration de 0,25 eV. SCHUMACHER⁽¹⁸⁾ critique la méthode qui conduit à ces résultats mais admet cependant une énergie probable de 0,30 eV pour le stade correspondant.

L'étude de BEEVERS⁽¹⁶⁾ sur le magnésium porte également sur l'écrouissage à froid. Une déformation de 2,2 % à - 79° C donne un stade de restauration au voisinage de la température ambiante dont l'énergie d'activation de 0,52 eV est compatible avec la migration des lacunes.

Signalons enfin que l'étude de SHARP⁽⁴⁸⁾ porte sur le magnésium, cadmium, zinc et cobalt. NICOUD^(38,49) a travaillé sur le magnésium et le béryllium.

1.1.2.4 - Tableau récapitulatif des paramètres définissant la migration des lacunes.

ELEMENT	E_M (eV)	METHODE	REFERENCE
Cadmium	0,23	R/T	SPRUSIL ⁽³¹⁾
	0,24	R/E	STEVENSON ^(41 - 43)
	0,25	R/E	SHARP ⁽⁴⁴⁾
Zinc	0,50	R/I	NIHOUL ⁽³³⁾
Magnésium	0,5 à 0,6	R/T	LEVY ⁽³²⁾
	0,40 à 0,45	R/I	NICOUD ⁽³⁴⁾
	0,52	R/E	BEEVERS ⁽¹⁵⁾

R = résistivité ; T = trempe ; E = écrouissage à froid ;
I = irradiation.

1.1.3 - Paramètres définissant l'autodiffusion.

L'autodiffusion, phénomène de redistribution permanente des atomes sur les sites du réseau est profondément liée à la présence de défauts ponctuels. La théorie définit un coefficient d'autodiffusion sous la forme :

$$D = D_0 \exp \frac{S_A}{k} \exp - \frac{E_A}{kT} \quad (1.7)$$

dans laquelle l'entropie S_A et l'énergie E_A d'autodiffusion s'expriment en fonction des données précédentes par :

$$S_A = S_f + S_m \quad (1.8)$$

$$E_A = E_f + E_m \quad (1.9)$$

La technique habituelle consiste à marquer certains atomes et à repérer leur position dans le réseau en fonction du temps. Il est ainsi possible d'accéder aux paramètres lacunaires par des expériences moins délicates que les précédentes. Le tableau donné par

ADDA et PHILIBERT⁽⁵⁰⁾ que nous reproduisons partiellement illustre bien ce fait.

M = monocristal ; P = polycristal, $\perp$ direction perp. à l'arc sénaire
 // direction parallèle à l'arc sénaire

MÉTAL	NATURE CRISTALLINE	E_A	REFERENCE
Cadmium	M	$\perp$ 0,82	WAJDA ⁽⁵¹⁾
		// 0,78	"
	M	0,85	MAHMOUD ⁽⁵²⁾
	feuille P	0,76	MASUDA ⁽⁵³⁾
	M,P	// 0,89	SCHRODTER ^(54,55)
	P	0,81	APEL ⁽⁵⁶⁾
Zinc	M	$\perp$ 1,34	MILLER ⁽⁵⁷⁾
		// 0,88	"
	M	$\perp$ 1,09	HUNTINGTON ⁽⁵⁸⁾
		// 0,90	"
	M	$\perp$ 1,05	SHIRN ⁽⁵⁹⁾
		// 0,94	"
	M	$\perp$ 1,12	LIN ⁽⁶⁰⁾
		// 0,84	"
	P	1,03	"
	M	$\perp$ 1,07	JAUMOT ⁽⁶¹⁾
		// 0,95	"
	P	0,98	"
	"	1,01	"
	M	$\perp$ 1,15	NASKIDASHVILI ⁽⁶²⁾
		// 0,82	"
	P	0,88	HILLIARD ⁽⁶³⁾
	M	$\perp$ 1,00	PETERSON ⁽⁶⁴⁾
		// 0,95	"
Magnésium	M	$\perp$ 1,4	SHEWMON ⁽⁶⁵⁾
		// 1,39	"
	P	1,38	SHEWMON ⁽⁶⁶⁾
Béryllium	M	$\perp$ 1,66	LEE ⁽⁶⁷⁾
	M	$\perp$ 1,62	DUPOUY ⁽⁶⁸⁾
		// 1,7	
Titane α	P	1,26	LIBANATI ⁽⁶⁹⁾
Zirconium α		0,95	GRUZIN ⁽⁷⁰⁾
		2,24	LYASHENKO ⁽⁷¹⁾
		0,95	BORISOW ⁽⁷²⁾

Il apparait une bonne concordance des résultats et nous disposons ainsi d'un repère intéressant... Une autre possibilité consiste à utiliser les relations théoriques ou semi-empiriques.

1.1.4 - Approches théoriques ou semi-empiriques.

Etant donné le nombre restreint de résultats, les incohérences et les contradictions notables, il apparait pour l'instant difficile de donner une interprétation vérifiable et encore plus de bâtir une relation empirique... Cependant, nous disposons de l'expérience des études sur les structures cubiques à faces centrées et un raisonnement par analogie peut conduire à une approche satisfaisante.

C'est ainsi que MUCKERJEE⁽⁷³⁾ a proposé une relation entre l'énergie de formation des lacunes et la température de Debye θ_D dans les métaux compacts :

$$\theta_D = 34,3 (E_F/MV^{2/3})^{1/2} \quad (1.10)$$

M et V sont respectivement la masse et le volume molaires. E_F s'exprime en calories par atome-gramme. Cette relation est très bien vérifiée pour les résultats actuels sur le magnésium dont la compacité est voisine de la valeur idéale. MUCKERJEE donne $E_F = 0,86$ eV. Le réseau hexagonal du cobalt permet également d'attendre une bonne vérification de cette relation. On obtient $E_F = 1,52$ eV, mais cette valeur est difficilement vérifiable en raison de la transformation de phase à 440° C. Pour les autres métaux hexagonaux, l'empilement est moins compact et la relation est en défaut.

GLYDE⁽⁷⁴⁾ déduit du modèle de Debye deux relations du même type pour l'énergie de formation et de migration des lacunes

$$E_M = K_1 \left(\frac{k}{M}\right)^2 \cdot m \theta_D^2 a^2 \quad (1.11)$$

$$E_F = K_2 \left(\frac{k}{M}\right)^2 m \theta_D^2 a^2 \quad (1.12)$$

K_1 et K_2 sont des constantes, a le paramètre cristallin, m la masse atomique. Ici encore la relation (1.12) est en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues sur le magnésium. Glyde donne pour ce métal : $E_F = 0,89$ eV.

LIEMPT⁽⁷⁵⁾, NACHTRIEB et HANDLER⁽⁷⁶⁾ ont établi une corrélation linéaire entre l'énergie d'autodiffusion et, d'une part la température de fusion T_f , de l'autre l'enthalpie de fusion L_f .

$$E_A = 35 T_f \quad (1.13)$$

$$E_A = 15,2 L_f \quad (1.14)$$

Les coefficients ainsi choisis donnent les énergies en calories par atome-gramme. Après transformation, on obtient en particulier pour le magnésium $E_A = 1,40$ eV, mais les relations (1.13) et (1.14) s'appliquent également aux autres métaux de structure hexagonale.

1.2 - INTERET PRESENTE PAR LE MAGNESIUM.

A l'issue de l'examen précédent, il apparait que l'on peut attendre une énergie de formation comprise entre 0,8 et 0,9 eV pour le magnésium. Nous avons vu que la valeur obtenue par BEEVERS⁽¹⁵⁾, 0,89 eV, est contestable en raison du rassemblement des lacunes en amas. MAIRY⁽²¹⁾ a obtenu 0,81 eV par mesure de résistivité à l'équilibre thermodynamique. Mais cette technique semble un peu hasardeuse ! Par ailleurs, aucune valeur n'a été avancée pour l'entropie de formation des lacunes. Il importe donc d'apporter de nouveaux éléments sur les défauts ponctuels dans le magnésium.

Ceci s'impose d'autant plus que ce métal présente un intérêt indiscutable aussi bien du point de vue théorique que pratique. La structure hexagonale est presque parfaite : $\frac{c}{a} = 1,6235$, pour un rapport théorique de 1,633. L'anisotropie inhérente à la structure est faible. Ce fait le rapproche des métaux cubiques à faces centrées pour lesquels les résultats sont déjà élaborés. Le magnésium peut donc être considéré comme un élément de liaison entre les structures cubiques et les structures plus complexes.

Sur le plan pratique, sa grande légèreté est un facteur de choix dans l'élaboration des alliages. La densité $d = 1,74$ est environ le quart de celle de l'acier et les deux tiers de celle de l'aluminium. Il présente ainsi un rapport de force/poids élevé. Ses carac-

téristiques d'usinage sont également très intéressantes. Il s'usine dix fois plus vite que l'acier, deux fois plus vite que l'aluminium. C'est, d'autre part, le métal hexagonal le plus répandu dans la nature. L'aéronautique et l'astronautique l'utilisent déjà de façon courante mais on peut prévoir une utilisation bien plus importante dans l'avenir. C'est ainsi qu'on peut lire dans "La Technologie des Matériaux de 1970 à 2010 : Un Essai Prospectif"⁽⁷⁷⁾ : *Apparition... d'alliages de Magnésium résistant à la corrosion... Des automobiles électriques... utilisent largement l'aluminium, le magnésium et le titane... L'industrie de l'acier est obligée de se reconvertir pour faire face à la demande en aluminium, en magnésium et en titane".*

On peut alors se demander la raison de l'apparente contradiction entre le peu de résultats et l'intérêt porté au magnésium. Toute étude sur ce métal se limite en effet à ses propriétés physiques et chimiques. C'est l'un des métaux les plus réactifs. Il réagit de façon plus ou moins vive avec la plupart des autres métaux, avec certains réfractaires, ainsi qu'avec de nombreux éléments ou composés non métalliques. C'est ainsi qu'il est très difficile de se procurer en lingot du magnésium dont la pureté soit supérieure à 99,99%. Notons cependant que CHAUDRON⁽⁷⁸⁾ obtient du magnésium de fusion de zone à 99,9999%.

Ces propriétés rendent bien entendu difficile la construction des appareillages d'étude. Ce sont des problèmes d'autant plus épineux que l'on travaille à haute température. Le magnésium a en effet une tension de vapeur de plusieurs mm de mercure au point de fusion. Cette vaporisation importante détériore les surfaces libres de l'échantillon mais peut également endommager certains éléments de l'appareillage soit par réaction chimique, soit simplement par condensation sur les parties froides. Il est souvent nécessaire de limiter ces effets en travaillant sous une pression de plusieurs atmosphères.

Dans notre étude, de nombreuses erreurs et de multiples tâtonnements nous ont finalement permis de nous accommoder de ces difficultés.

CHAPITRE 2

APPLICATION DE LA METHODE DILATOMETRIQUE

Les méthodes de mesure de la concentration lacunaire à l'équilibre thermodynamique présentent un avantage théorique certain, quand il est possible d'isoler sur une grandeur physique l'effet propre des défauts. L'examen dans le détail de la méthode dilatométrique permet à première vue de lui attribuer cet avantage.

2.1 - PRINCIPE GENERAL DE LA METHODE.

Considérons un monocristal idéal. Le volume atomique v_a est défini par les noeuds du réseau. Ces noeuds sont les positions d'équilibre des atomes soumis à l'agitation thermique. v_a est constant dans tout le cristal. Le nombre N de sites réticulaires se confond avec le nombre d'atomes puisqu'il n'y a pas de défauts ponctuels. Nous pouvons donc écrire l'expression du volume macroscopique :

$$V = N v_a \quad (2.1)$$

2.1.1 - Diverses contributions à la dilatation.

Elevons la température de l'échantillon. Nous pouvons attendre à priori trois effets sur le volume :

i - l'effet "*dilatation*" : Les effets anharmoniques de l'agitation thermique provoquent une augmentation des distances interatomiques, donc une variation du volume v_a . Cette dilatation est homogène à l'intérieur du cristal.

Par ailleurs la réalisation de l'équilibre thermodynamique défini par la relation (1) conduit à la formation de défauts ponctuels. L'apparition de ces défauts se traduit par deux effets supplémentaires.

ii - l'effet "*défaut*" : La conservation du nombre d'atomes et leur répartition sur le réseau nécessitent une modification du nombre de sites réticulaires.

iii - l'effet "*relaxation*" : la modification de l'occupation de certains sites crée un champ de contraintes au voisinage de ces sites qui modifie localement les distances interatomiques suivant les lois de l'élasticité.

En conséquence, l'application de la relation (2.1) est soumise à quelques réserves.

2.1.2 - Définition d'un réseau perturbé.

La première difficulté consiste à définir le nouveau réseau. Les noeuds correspondant aux sites lacunaires ne sont pas matérialisés et les atomes placés en interstitiels ne sont pas sur le réseau normal. Il n'y a donc plus de liaison directe entre les noeuds du réseau et la position des atomes.

Cependant, il convient de se souvenir que l'observation se fait à l'équilibre thermodynamique. Ceci implique que les défauts ponctuels sont mobiles dans le réseau. C'est là le mécanisme de l'auto-diffusion. Chaque site devient alternativement lacunaire et occupé. Bien plus, chaque défaut traîne dans son voisinage une zone soumise à l'effet "*relaxation*". Ainsi, à chaque fois qu'une lacune se déplace, les distances interatomiques dans son voisinage sont modifiées. Au cours du temps, chaque atome est donc soumis à une série de déplacements successifs. Si l'on est suffisamment éloigné de la surface, l'environnement du site est statistiquement homogène : il possède la symétrie du réseau. Le mouvement statistique de chaque atome est donc également soumis à cette symétrie. Un calcul élémentaire permet d'estimer l'ordre de grandeur de la fréquence fondamentale correspondant à ce mouvement.

Il paraît raisonnable d'admettre que la partie principale du déplacement d'un atome à l'instant t sous l'influence d'une concentration c en défauts est l'effet du défaut le plus proche. Or il existe un défaut pour $\frac{1}{c}$ atomes. En moyenne, le défaut le plus proche d'un atome donné sera donc situé dans une sphère centrée sur cet atome et contenant $\frac{1}{c}$ positions possibles. L'atome aura donc effectué tous les déplacements possibles autour de son site lorsque le défaut aura occupé chacune de ces $\frac{1}{c}$ positions. Si v_s est la fréquence de saut d'un défaut, le temps moyen au cours duquel tous les sites auront été occupés s'écrit :

$$\tau = \frac{1}{c v_s} \quad (2.2)$$

et la fréquence d'oscillation :

$$f = \frac{1}{\tau} = c v_s \quad (2.3)$$

avec
$$v_s = Z' v \exp \frac{S_m}{k} \exp - \frac{H_m}{kT} \quad (2.4)$$

Z' est le nombre de coordinance, de l'ordre de quelques unités. S_m et H_m sont respectivement l'entropie et l'enthalpie de migration des défauts, v la fréquence de Debye est de l'ordre de 10^{13} . Dans un calcul approché, nous prendrons $\exp \frac{S_m}{k} \sim 1$. Comme l'enthalpie de migration est généralement inférieure à l'enthalpie de formation, il est légitime d'écrire qu'à l'équilibre $\exp - \frac{H_m}{kT} > c$. Dans le domaine d'expérimentation, c est de l'ordre de 10^{-4} , d'où :

$$f > c^2 v = 10^{-4} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{13} = 10^5 \quad (2.5)$$

Ainsi donc, si à l'instant t l'effet "*relaxation*" est localisé au voisinage des sites lacunaires, lorsque nous envisageons des temps d'observation de l'ordre de la seconde, cette localisation n'est plus discernable. L'effet global se traduit par une agitation qui se superpose à l'agitation thermique. Chaque site équivalent joue un rôle identique avec une probabilité $1-c$ d'occupation. Nous définissons la position du noeud comme le maximum de probabilité de présence.

2.1.3 - Accès à la concentration en défauts.

Avec cette définition du réseau, v_a est constant dans tout échantillon homogène. La relation (2.1) est applicable à toute température, ce qui légitime une différenciation... Pour une élévation dT de la température,

$$\frac{dV}{V} = \frac{dN}{N} + \frac{dv_a}{v_a} \quad (2.6)$$

Il apparait donc que les tenseurs de dilatation macroscopique et paramétrique ne sont pas identiques. Cependant, dans l'hypothèse où leurs axes principaux sont confondus - nous les indiquerons

1, 2, 3 - la relation 2.5 peut s'expliciter :

$$\frac{dv}{v} = \frac{dL_1}{L_1} + \frac{dL_2}{L_2} + \frac{dL_3}{L_3} \quad (2.7)$$

$$\frac{dv_a}{v_a} = \frac{da_1}{a_1} + \frac{da_2}{a_2} + \frac{da_3}{a_3}$$

L_i et a_i sont les longueurs macroscopiques et paramétriques mesurées suivant la direction de l'axe i . La relation (2.6) conduit à :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{dL_1}{L_1} - \frac{da_1}{a_1} \right) + \left(\frac{dL_2}{L_2} - \frac{da_2}{a_2} \right) + \left(\frac{dL_3}{L_3} - \frac{da_3}{a_3} \right) \quad (2.8)$$

$\frac{dN}{N}$ l'accroissement relatif du nombre total de sites dans le réseau est lié directement à la concentration en lacunes.

Ainsi, si nous sommes en mesure d'évaluer les dilatations macroscopiques et les dilatations microscopiques telles que nous les avons définies, nous en déduisons immédiatement la concentration en lacunes.

2.2 - LES METHODES D'INVESTIGATION.

Nous venons de définir les grandeurs qui interviennent dans la relation (2.8). Il importe donc d'examiner les méthodes expérimentales qui permettent d'accéder à ces grandeurs avec une précision suffisante pour mettre en évidence la différence entre les dilatations macroscopique et paramétrique.

2.2.1 - Les variations de longueur macroscopique.

Plusieurs techniques peuvent à priori être envisagées. Les méthodes interférométriques peuvent conduire à une grande précision. Elles ont été appliquées par FEDER et NOWICK avec les réserves que nous avons faites. Elles apparaissent également mal commodes à mettre en oeuvre à l'intérieur d'un four. Une méthode plus directe consiste à mesurer simplement la distance entre deux repères gravés sur la surface.

La distance entre ces repères, donc la longueur de l'échantillon, est définie par la précision souhaitée. Cette mesure peut se faire par exemple par visée microscopique. Élémentaire dans son principe, cette technique conduit à des difficultés expérimentales que nous décrivons ci-dessous.

2.2.2 - Les variations de longueur paramétrique.

Il convient ici de vérifier si les grandeurs mesurées correspondent à nos définitions précédentes. Les techniques de rayons X paraissent particulièrement adaptées. Leur justification rigoureuse nécessite la connaissance de la répartition de densité atomique dans le réseau. Nous laissons aux théoriciens le soin d'en déterminer la forme analytique. Nous pouvons cependant dès à présent imaginer la forme générale de cette fonction. Le maximum de densité atomique définit le noeud. Cette position correspond au cas où le défaut influent est très éloigné. Les plus petits déplacements par rapport à cette position étant les plus fréquents, il est concevable qu'autour de ce maximum la fonction probabilité de présence sera constamment décroissante. Nous pouvons même en déterminer approximativement les limites en considérant que le déplacement maximum est obtenu lorsque la lacune influente se trouve en premier voisin. Le volume de formation d'une lacune étant de l'ordre de $\frac{v_a}{2}$, le déplacement linéaire correspondant sera de l'ordre de $\frac{a}{4}$, a désignant la distance interatomique dans la direction considérée. Ainsi la densité atomique sera quasiment nulle au-delà de $a/4$. Examiné aux rayons X, le réseau apparaît comme une portion d'espace dont la densité atomique, - et en conséquence la densité électronique - est une fonction périodique à 3 dimensions, localisée au voisinage des noeuds précédemment définis, sur une distance inférieure à $a/4$.

A ce stade, bien que les ordres de grandeur des fréquences et des amplitudes soient très différentes, l'analyse du phénomène est comparable à celle de l'agitation thermique. Les distances mesurées aux rayons X seront les distances entre les maximums de densité atomique. Ce sont bien celles que nous avons définies comme distances paramétriques. Les techniques de rayons X sont donc adaptées à notre problème.

2.3 - L'APPLICATION EXPERIMENTALE.

La relation (2.8) apparait donc valide pour des longueurs mesurées par visée au microscope et des distances interatomiques mesurées par rayons X. Dans l'application expérimentale, nous serons guidés par la précision à atteindre. Les concentrations de lacunes sont de l'ordre de 10^{-3} au point de fusion dans les métaux usuels. Pour détecter ces défauts dans un domaine suffisant de température, une précision relative de 10^{-5} paraît raisonnable.

2.3.1 - Expression de la concentration en grandeurs finies.

Il est donc nécessaire d'intégrer la relation (2.8) de manière à conserver une précision de 10^{-5} . Chacun des termes étant indépendant, nous obtenons en toute rigueur :

$$\ln \frac{N}{N_0} = \left(\ln \frac{L_1}{L_{01}} - \ln \frac{a_1}{a_{01}} \right) + \left(\ln \frac{L_2}{L_{02}} - \ln \frac{a_2}{a_{02}} \right) + \left(\ln \frac{L_3}{L_{03}} - \ln \frac{a_3}{a_{03}} \right) \quad (2.9)$$

où X_0 indique la valeur de la grandeur X à un état de référence. Entre les valeurs ci-dessus, nous avons également les relations :

$$\begin{aligned} N &= N_0(1+c) \\ L_i &= L_{0i} \left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{0i}} \right) \\ a_i &= a_{0i} \left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{0i}} \right) \end{aligned}$$

c est la concentration en défauts, ΔL_i et Δa_i respectivement les accroissements des grandeurs L_i et a_i entre l'état de référence et l'état de mesure. La relation (2.9) conduit donc à :

$$\ln(1+c) = \sum_{i=1}^3 \left| \ln \left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{0i}} \right) - \ln \left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{0i}} \right) \right| \quad (2.10)$$

Or le développement

$$\ln(1+u) = u - \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{3} + \dots$$

indique que si nous voulons atteindre la précision désirée de 10^{-5} en ne conservant que la partie principale, il faut donc :

$$\frac{u^2}{2} < 10^{-5}$$

soit $u < 5 \cdot 10^{-3}$

Cette inégalité est vérifiée pour le premier membre. Par contre, pour les termes du second membre, il conviendrait de pousser le développement au second ordre. Il est préférable de conserver la forme exacte et la formule utilisable s'écrit donc :

$$c = \sum_{i=1}^3 \left| \ln\left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{0i}}\right) - \ln\left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{0i}}\right) \right| \quad (2.11)$$

Remarquons que cette expression est en accord avec celle donnée par G. BIANCHI⁽⁷⁹⁾.

2.3.2 - Symétries cristallines et mesures indépendantes.

Nous avons été conduits à la relation (2.11) en supposant que les mesures se font suivant les trois directions correspondant aux axes principaux des tenseurs de dilatation. La symétrie cristalline permet de réduire le nombre de mesures. Dans le cas d'un cristal cubique, par exemple, la relation (2.11) se simplifie :

$$c = 3 \left| \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) - \ln\left(1 + \frac{\Delta a}{a_0}\right) \right| \quad (2.12)$$

Toutes les directions sont équivalentes, une seule mesure suffit.

Dans le cas d'un cristal hexagonal, par contre, la direction parallèle à l'axe sénéaire joue un rôle particulier et il est nécessaire de la singulariser :

$$c = \left| \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \parallel \right) - \ln\left(1 + \frac{\Delta a}{a_0} \parallel \right) \right| + 2 \left| \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L} \perp \right) - \ln\left(1 + \frac{\Delta a}{a_0} \perp \right) \right| \quad (2.13)$$

Les signes $\parallel$ et $\perp$ signifient respectivement que nous envisageons les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe sénéaire.

Dans le cas du magnésium, c'est donc la relation (2.13) que nous appliquons. Elle implique deux séries de mesures.

L'observation stricte des conditions d'application nous impose les mesures simultanées suivant les deux directions indépendantes. Mais cette méthode conduit à un montage complexe et nécessite de doubler les systèmes de mesure. Par ailleurs, des questions d'encombrement nous obligent à effectuer ces deux séries de mesures sur des échantillons monocristallins différents taillés en forme de barreaux. Les dimensions principales, objet des mesures macroscopiques, sont orientées suivant deux directions indépendantes du réseau.

Cette commodité entraîne cependant certaines précautions. La concentration en lacunes est un effet global dont la valeur, donnée à la relation (1) ne dépend que de la température. Mais dans la mesure où nous décomposons cet effet suivant les axes et que nous les mesurons séparément, il convient de se poser la question de la reproductibilité du phénomène partiel. Ceci conduit au mécanisme de la formation des lacunes.

2.3.3 - Grandeurs mesurées et mécanisme de formation des défauts.

Un échantillon bien recuit a une structure stable. En particulier les dislocations se disposent suivant le réseau de Frank dont les caractéristiques sont constantes au cours du temps. Nous avons ainsi une configuration métastable qui n'affecte pas l'évolution des variables thermodynamiques. Nous dirons donc (par abus de langage) qu'un échantillon est à l'équilibre thermique lorsque ses dislocations sont en configuration stable dans l'état considéré. Nous supposons qu'au cours de nos expériences nous maintenons cet équilibre, c'est-à-dire que l'échantillon effectue exclusivement des transformations réversibles.

Nous savons que dans un état donné la concentration en lacunes est la même dans deux barreaux taillés différemment. Mais pour que nos deux mesures soient complémentaires, il reste à savoir si l'effet défaut se répartit de la même manière suivant les directions cristallographiques. Ceci est conditionné par la nature des puits et sources de lacunes.

Ce sujet a été l'objet de controverses. Il peut s'agir à priori des joints de grains, des surfaces ou des dislocations. Dans notre cas, nous rejetterons la première possibilité car nous travaillons sur des monocristaux. S'il subsiste d'éventuels sous-joints, ils peuvent se traduire en termes de dislocations... Par contre, l'effet des surfaces dépend bien entendu de la forme des échantillons. Ceci remet donc en cause notre méthode de mesure. Cependant, il est possible de montrer que le rôle principal dans l'émission où le piègeage des lacunes est joué par les dislocations.

En effet, en cas de sursaturation en défauts, ces derniers ont tendance à disparaître sur les premiers puits rencontrés. Inversement, en cas de sous-saturation, les sources émettent des défauts. Or ces puits ou sources peuvent être les sites atomiques situés en surface ou les crans sur les dislocations. Si nous admettons que les puits ont la même probabilité d'absorber un défaut qui les rencontre, leur activité sera donc proportionnelle à la fréquence d'apparition d'un défaut sur le site puits correspondant.

Le nombre de lacunes qui frappent une surface par unité de temps est donné par :

$$\mu_1 = N_s \times c_l \times v_s \times \frac{\alpha}{Z} \quad 2.14$$

N_s est le nombre d'atomes situés à une distance interatomique de la surface, c_l la concentration en lacunes. $N_s \times c_l$ représente donc le nombre de lacunes situées à proximité de la surface. v_s est la fréquence de saut d'une lacune $\frac{\alpha}{Z}$ est la fraction des sauts qui conduisent à la surface par rapport au nombre de sauts possibles pour une lacune. α est de l'ordre de quelques unités et Z la coordinance.

De la même manière, le nombre de lacunes qui frappent un cran par unité de temps s'écrit :

$$\mu_2 = N_c \times c_l \times Z \times v_s \times \frac{1}{Z} \quad (2.15)$$

N_c est le nombre total de crans. $N_c \times c_l \times Z$ représente le nombre de lacunes situées à une distance interatomique d'un cran. $\frac{1}{Z}$ est la probabilité pour qu'elles aillent sur le cran.

Finalement le rapport des activités des surfaces et des crans s'écrit donc :

$$\delta = \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_s \times \alpha}{N_c \times Z} \quad (2.16)$$

$\frac{\alpha}{Z}$ est de l'ordre de l'unité. Le paramètre important est donc le rapport du nombre de sites-puits de nature différente.

Pour un échantillon en forme de barreau dont les dimensions sont : $L \times l \times h = 0,5 \times 0,01 \times 0,01 \text{ m}^3$, nous avons environ :

$$\frac{L \times (l+h)}{a_0^2} \sim 10^{12} \quad \text{sites en surface}$$

et le nombre de crans total est donné par :

$$N_c = c_j \cdot D_d \cdot 3V/a_0$$

c_j , la concentration de crans sur une dislocation s'écrit : $c_j = \exp \frac{u_j}{kT}$

u_j , l'énergie de formation des crans est faible et toujours inférieure à l'énergie de formation des lacunes, d'où $c_j > 10^{-5}$

D_d , la densité de dislocation est supérieure à $10^5/\text{cm}^2$

V est le volume de l'échantillon

ainsi $N_c > 10^{15}$

Nous avons donc au moins 10^3 fois plus de crans que de sites en surface. Ce sont eux qui constituent les sources ou les puits préférentiels. Ainsi la génération et l'absorption des défauts ponctuels se fait en volume et l'influence des surfaces libres est négligeable.

Si nous admettons alors raisonnablement que dans un échantillon massif et bien recuit les caractéristiques du réseau de dislocations est indépendant de la disposition des surfaces libres, les variations de longueur se répartiront de la même manière suivant les directions cristallographiques d'un barreau à l'autre...

Sous réserve de la validité de nos hypothèses successives, nos mesures sont donc cohérentes et complémentaires ; la relation (2.11) est applicable.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DES EXPERIENCES

Les techniques définies au Chapitre précédent comme satisfaisantes sont d'application délicate en raison de la précision à atteindre. Leur mise en oeuvre a nécessité de longs mois de mise au point et d'expérimentation... La première originalité de nos travaux consiste à travailler sur des échantillons monocristallins de dimensions très importantes.

3.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Une première possibilité consistait à effectuer simultanément les mesures macroscopiques et les mesures paramétriques sur un même échantillon en forme de barreau. Cependant cette méthode impose des orientations très précises en vue de la réflexion sélective. Elle ne permet pas, d'autre part, d'obtenir par coulée une face de réflexion rigoureusement plane. Enfin, elle conduit à des mesures simultanées dans deux directions orthogonales en raison de la disposition de l'appareillage. Finalement il est apparu préférable d'effectuer simultanément des mesures dans des directions voisines sur deux échantillons différents. Un barreau de 50cm permet la mesure de la dilatation macroscopique tandis qu'une plaquette de dimensions réduites étudiée aux rayons X donne la dilatation du paramètre (fig. 1). Une importante contrainte reste imposée par le dispositif expérimental. L'appareillage impose un angle maximum de 30° entre le rayon incident et le rayon diffracté. Ceci doit être respecté dans tout le domaine de température étudié, ce qui nous a imposé, compte-tenu des longueurs d'ondes utilisables, de travailler sur les plans $\{12\bar{3}3\}$ et $\{01\bar{1}5\}$ (fig. 2). C'est dans cette optique que nous avons entrepris les expériences de croissance monocristalline suivant l'ordre chronologique suivant.

3.1.1 - Croissance naturelle.

Les premiers essais destinés à étudier le dispositif et à mettre en évidence l'existence éventuelle d'une direction de croissance privilégiée ont été effectués sur du magnésium de pureté limitée (99,8 % Mg). La cristallisation est menée suivant une méthode de BRIDG-

MANN dans un montage horizontal. Un creuset de graphite (fig. 3) est placé à l'intérieur d'une gaine en acier inoxydable (fig. 4a). L'une des extrémités de cette gaine porte de façon hermétique sur une masse de laiton refroidie par une circulation d'eau. Sur cette masse vient se visser une tige de cuivre qui soutient le creuset et assure un gradient de température important. L'enceinte ainsi constituée peut être utilisée sous vide ou en surpression (jusqu'à 2 bars). Un four, mobile suivant l'axe de l'ensemble, permet de déplacer la zone de fusion. Une grande propreté de manipulation, un chauffage sous vide pendant plusieurs heures au voisinage de 500°C permettent de réaliser, après fusion, des soudures continues et propres d'éléments préalablement disjoints. Plusieurs rinçages à l'argon, puis un remplissage à une pression de 1,8 bar, permettent d'opérer en milieu neutre et propre. La surpression est destinée à limiter une vaporisation ultérieure du métal. La température est alors portée à 800°C afin de détruire les orientations résiduelles dans le bain. Après une stabilisation d'une heure environ, le déplacement du front de solidification est entrepris par translation du four.

La zone de première solidification est coulée en forme de pointe au moyen d'une pièce de graphite usinée et placée à l'une des extrémités du creuset (fig. 3)... Après plusieurs essais, la vitesse de translation du four a été fixée à un optimum de 1cm/heure. Il est à noter que la vitesse de déplacement du front est variable au cours de la croissance en raison de l'éloignement croissant de la masse refroidissante.

Trois méthodes sont utilisées concurremment pour révéler les grains, ce sont : l'attaque à l'acide nitrique dilué, l'attaque par une solution de chlorure d'ammonium à 27% en poids et enfin l'étude aux rayons X par la méthode de Laue.

A l'issue de ces essais, nous avons constaté que le départ de la croissance se fait toujours sur plusieurs cristaux, mais dès qu'un grain occupe toute la section du barreau, la croissance continue de s'effectuer suivant ce grain. Un seul barreau présente un joint transversal attribué à une discontinuité dans le déplacement du four. Un autre barreau est bicristallin sur toute sa longueur. Les résultats ne nous ont pas permis de déceler une orientation de croissance préférentielle mais de penser que la croissance à partir d'un germe permettrait d'obtenir dès le départ l'orientation choisie dans toute la

section. Ainsi la croissance s'effectuerait suivant cette direction imposée. La fabrication des germes nous a conduit à faire croître naturellement des cristaux de dimension suffisante pour permettre un découpage dans une direction choisie.

3.1.2 - Croissance de monocristaux de gros diamètre.

Pour les commodités de l'opération, nous avons préparé ces monocristaux dans un montage vertical. C'est la simple transposition du montage précédent. Le creuset de graphite est usiné suivant les dimensions de la figure 4b. Il est vissé sur la tige de cuivre, elle-même solidaire de la pièce de laiton qui ferme la partie inférieure de la gaine (fig. 3). Les dimensions de l'échantillon nous imposent de choisir une vitesse très lente. Nous l'avons initialement choisie à 2mm/heure et il n'est pas apparu utile de la modifier. L'effet de la pesanteur obtenu dans le montage vertical favorise la reproductibilité de la pointe et améliore le contact thermique avec la source froide.

Après quelques essais sur du magnésium de pureté moyenne, nous avons utilisé le magnésium définitif (99,99% Mg). Sur les nombreux échantillons, un seul ne présentait pas le caractère monocristallin. Il est apparu que dans la quasi totalité des cas la direction de croissance était voisine du plan de base. C'est dans ces cristaux que sont découpés les germes, mais aussi les plaquettes destinées à l'étude par rayons X.

L'orientation se fait sur un porte-échantillon orientable (fig. 5) spécialement conçu à cet effet et qui peut être placé dans la cuve d'une machine à usiner par électro-érosion... L'électrode de découpage est constituée par une lame de cuivre ou d'acier inoxydable tendue sur un étrier. L'électro-érosion présente de nombreux avantages : précision, rapidité relative, détérioration limitée de l'échantillon. Les germes ainsi préparés permettent d'entreprendre les essais de croissance orientée.

3.1.3 - Croissance orientée.

Le montage est celui du paragraphe 3.1.1, la pièce de graphite en forme de pointe est simplement remplacée par le germe. Ce germe devra être partiellement fondu pour imposer la direction de croissance. Cette fusion partielle se faisant sans visibilité et la longueur du germe étant de l'ordre de 2cm, il est nécessaire, au préalable, d'obtenir une limite de fusion reproductible avec une incertitude inférieure au centimètre.

Après de multiples essais et simplement pour une croissance suivant l'axe *senaire*, nous avons réussi à réaliser une relative continuité d'orientation entre le germe et le barreau. La qualité cristalline de l'échantillon est médiocre. Il comporte de nombreux sous-joints, non décelés chimiquement. L'analyse aux rayons X indique des oscillations de quelques degrés autour d'une direction moyenne située à 7° de l'axe *senaire*. Nous avons dû cependant nous satisfaire de cet échantillon de qualité moyenne car il n'a pas été possible de répéter le résultat. Il s'agit là de l'échantillon B2.

Quant à la deuxième orientation, nous n'avons pas réussi à l'imposer. Dans tous les barreaux, il existe un joint transversal au niveau de la limite de fusion. Cependant, ici la direction de croissance fait généralement un angle supérieur à 60° avec l'axe *senaire*. Ainsi, nous avons procédé par élimination et nous avons conservé un échantillon de bonne qualité cristallographique mais dont l'axe ne fait que 77° avec l'axe *senaire* : c'est l'échantillon B1.

3.1.4 - Usinage final des échantillons.

Les barreaux bruts de coulée ainsi obtenus présentent des faces irrégulières. Or les mesures de dilatation doivent se faire sur des échantillons non sollicités par des contraintes externes. Il convient donc d'avoir une surface portante rigoureusement plane. Cet usinage est obtenu par électro-érosion.

La réalisation des repères de visée a posé un problème délicat : en effet, la fiabilité de tout usinage fin dans la masse de l'échantillon est compromise au voisinage du point de fusion par la vaporisation importante du magnésium. Cette vaporisation provoque une éro-

sion des arêtes vives, un agrandissement et une détérioration des marques de dureté ou des empreintes quelles qu'elles soient. Nous avons donc été contraints de constituer des repères par apport d'un matériau étranger.

Nous avons opéré de la façon suivante (fig. 6a) : à chaque extrémité, sur la face d'observation, nous avons percé un trou borgne de 2mm de diamètre et 4mm de profondeur. Sur cette même face, dans un plan passant par l'axe du trou borgne et normal à l'axe du barreau, nous avons découpé une fente large de 0,08 mm sur une profondeur de 1mm. Dans cette fente, nous avons introduit à force un fil de tungstène de 0,1mm qui constitue une sorte de réticule. A chaque extrémité, nous avons donc 2 repères : intersections du contour apparent du fil de tungstène avec le plan horizontal passant par l'axe des trous borgnes (fig. 6b).

Après cette opération, une dernière attaque à l'acide nitrique dilué, suivie d'un rinçage très soigneux à l'alcool puis à l'eau distillée, permet d'éliminer les impuretés de surface avant l'introduction du barreau dans le four.

La préparation des plaquettes pour les mesures de paramètre est bien plus simple. Elles sont usinées en forme de coin afin de s'ajuster entre l'échantillon et la paroi de la nacelle de graphite (fig. 1). Une attaque douce à l'acide nitrique permet ensuite d'éliminer l'écrouissage et les impuretés de surface.

3.2 - DISPOSITIF DE MESURE.

Les éléments essentiels du dispositif expérimental ont été utilisés et décrits précédemment par G. BIANCHI^(9,79,80). Nous avons simplement adapté l'appareillage au cas particulier de l'étude du magnésium.

3.2.1 - Le système de chauffage - Mesure des températures.

Rappelons simplement qu'il s'agit d'un tube-laboratoire d'un diamètre intérieur de 70mm, long de 3,50m, enserré dans un édifice de briques réfractaires (fig. 7a). Cet édifice contient en outre 3

enroulements chauffants. Un système de régulation par pyrectrons commande indépendamment ces 3 enroulements. Le tube-laboratoire (fig. 7b) comporte, latéralement, une fenêtre à rayons X fermée par une feuille de mylar d'une part, quatre fenêtres de visée microscopique fermées par des disques de silice de l'autre. Ces systèmes de fermeture sont montés sur joints toriques "haute température". L'enceinte ainsi formée peut tenir un vide de 10^{-2} torr, mais dans les expériences sur le magnésium nous avons travaillé sous une pression de 2,8 bars d'hélium purifié pour éviter partiellement la vaporisation.

A l'intérieur du tube-laboratoire, l'échantillon est placé dans un coeur cylindrique de graphite de 1,80m de long qui favorise, par conduction, l'isothermie dans le four. Ce cylindre peut subir une rotation autour de son axe, actionnée de l'extérieur. Dans le coeur de graphite, à 2mm au-dessous de l'échantillon et sans contact avec celui-ci, un tube d'acier inoxydable traverse de part en part le tube-laboratoire. Ce tube permet d'éviter toute contrainte sur la gaine de silice qu'il renferme et qui sert de guide à un thermocouple unique. En même temps, il la protège contre l'action corrosive du magnésium. Ce thermocouple mobile à l'intérieur de sa gaine permet de contrôler la température sur toute la longueur des échantillons. Le zéro des soudures froides est assuré de façon précise par de la glace fondante préparée à partir d'eau distillée. La puissance totale utilisable est de 30 kW.

Ce dispositif permet de réaliser à l'intérieur du four les conditions de température désirées :

- une zone isotherme à $\pm 0,1^\circ$ près sur toute la longueur du barreau et pendant un temps de l'ordre de 30mn pour les mesures macroscopiques,
- une température stable à $0,1^\circ$ au niveau de la plaquette pendant des temps pouvant aller jusqu'à 4 heures pour les mesures aux rayons X.

La réalisation de ces impératifs nécessite le contrôle permanent et l'intervention fréquente de plusieurs opérateurs expérimentés.

3.2.2 - Le dilatomètre optique.

Deux microscopes fixés solidairement à une barre d'invar sont disposés sur un banc d'optique dont les déplacements permettent à chaque instant de viser successivement les deux fils repères (fig. 8).

Un éclairage annexe est dirigé sur l'échantillon par l'intermédiaire de deux miroirs. Le banc d'optique comporte un réglage du parallélisme et de l'horizontalité des axes optiques. Une rotation d'axe vertical et un dispositif de translation normale à l'axe du barreau permettent la mise au point simultanée sur les deux fils-repères. Une glissière de translation parallèle au barreau donne les abscisses des repères de visée, mesurées sur un tambour.

3.2.3 - Le dilatomètre à rayons X.

Extérieurement au four, mais solidaire du bâti par son axe de rotation, un plateau mobile supporte le dispositif de mesure du paramètre (fig. 9a). Ce plateau est susceptible de trois déplacements :

- une translation horizontale, parallèle à l'axe du tube-laboratoire,
- une translation horizontale, orthogonale à la précédente,
- une rotation autour d'un axe vertical.

Il supporte le tube à rayons X disposé dans une gaine protectrice, elle-même mobile sur un goniomètre. Ce goniomètre comporte une rotation d'axe vertical et 3 translations orthogonales dont l'une est verticale.

Un ensemble de 3 fentes placées sur un support solidaire de la gaine délimite le faisceau. Un système de conduits à vide permet d'éviter une absorption importante des rayons X par l'atmosphère. Un compteur Geiger-Muller amovible et réglable signale la position de réflexion sélective. Une plaque porte-film est fixée au plateau mobile par un support rigide. Une série de trous est percée au dos et à chaque extrémité de cette plaque. Ces trous éclairés donnent sur le film des repères fixes par rapport au plateau.

3.3 - DESCRIPTION D'UNE CAMPAGNE DE MESURES.

Pour les commodités du langage, nous appelons "*campagne*" l'ensemble des travaux qui permettent d'obtenir un couple de courbes continues de dilatation (macroscopique et paramétrique). Ces courbes sont déterminées par "*paliers*" successifs de température. L'ensemble des valeurs mesurées, retenues pour un palier, sera appelé "*point*".

Une "série" de résultats sera l'ensemble des points correspondant à une campagne et chaque point est issu d'un ensemble de "mesures".

Pour une campagne donnée, les températures des paliers sont choisies régulièrement croissantes jusqu'au point de fusion. Quelques points de contrôle sont effectués au cours de la descente vers la température ambiante. Chaque campagne comporte une phase initiale de mise au point et de réglages, puis une phase de mesures suivie de quelques contrôles.

3.3.1 - Mise au point - Réglages permanents.

La première opération consiste à étalonner le thermocouple. Cet étalonnage se fait par rapport au palier de fusion du zinc. La correction est supposée constante dans le domaine de température envisagé. Il est apparu également que cette correction varie peu d'une campagne à l'autre ($0,1^\circ$ à $0,2^\circ$).

3.3.1.1 - Réglages du dilatomètre optique.

Avant l'introduction des échantillons dans le four, une mesure de la longueur initiale L_0 du barreau est obtenue au cathétomètre. La valeur obtenue pour L_0 est la moyenne d'une vingtaine de mesures effectuées par plusieurs observateurs et ramenées à l'état de référence par une correction de température basée sur notre courbe de dilatation. L'incertitude sur L_0 peut ainsi être évaluée à $\pm 30\mu$.

Après la mise en place des échantillons dans le four, l'éclairage des repères doit être particulièrement travaillé pour donner un contraste suffisant entre le fil et le fond flou. Nous disposons pour cela de l'orientation des miroirs et des projecteurs. Cette opération très délicate conditionne la précision de la série de mesures.

Il convient ensuite de positionner les microscopes de telle sorte que la droite qui joint les deux points de visée distincte se déplace sur un support fixe, simultanément parallèle au plan vertical contenant les repères de visée et à l'axe de la translation mesurée. Ce réglage est basé sur des mesures géométriques au gabarit et au pied-à-coulisse et sur la faible profondeur de champ des microscopes. Un mauvais positionnement du banc d'optique conduit à une erreur systématique :

inférieure à 0,2 μ sur ΔL dans le cas du magnésium (BIANCHI⁽⁷⁹⁾).

3.3.1.2 - Règlage du dilatomètre à rayons X.

Le dilatomètre à rayons X fait également l'objet de réglages précis. Ces opérations se succèdent de la manière suivante : l'axe de rotation est matérialisé par une fente très fine. Le tube et ses diaphragmes sont orientés de façon à faire passer le faisceau par l'axe ainsi matérialisé. La plaque porte-film est disposée de telle sorte que le plan axial qui lui est perpendiculaire la coupe dans sa partie centrale. La géométrie du dilatomètre est alors définie dans le plan de travail P_0 (fig. 9b). Nous en relevons le plan par simple projection orthogonale au fil à plomb et nous prenons comme paramètres de définition :

h : distance de l'axe à la plaque photographique

b : distance entre le trou-repère de droite dans la plaque porte-film et le pied de la normale abaissée de l'axe sur cette plaque

ϕ : angle entre la direction moyenne du faisceau incident et la direction horizontale de la plaque porte-film.

La mise en place de l'axe de rotation du plateau mobile dans le plan de la face de l'échantillon et au centre de la fenêtre se fait alors par action sur les deux translations horizontales, en utilisant un dispositif de contact électrique.

Ces réglages doivent être effectués avec une très grande précision. Chaque imperfection se traduit par des composantes variables sur les paramètres géométriques du dilatomètre, donc par une erreur systématique. Ces composantes variables s'écrivent :

$$\Delta h = \frac{1}{\sin \theta} \left\{ (\rho_{\ell 0} + (t-r \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}) \operatorname{tg} \alpha) \sin \phi + \rho_m \sin(\theta - \phi) \right\} - (\ell - \ell_0) \sin \gamma \quad (3.1)$$

$$\Delta b = \frac{1}{\sin \theta} \left\{ (\rho_{\ell 0} + (t-r \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}) \operatorname{tg} \alpha) \cos \phi + \rho_m \cos(\theta - \phi) \right\}$$

avec (fig. 11)

$\rho_{\lambda 0}$: distance de l'axe de rotation Ω du plateau mobile à la face F de l'échantillon lorsque celle-ci lui est parallèle.

ρ_m : distance de Ω au rayon moyen IJ du faisceau incident

t : distance de l'axe de rotation ω de l'échantillon à F

r : distance de ω au plan de travail P_0

α : écart angulaire entre F et la normale à P_0

γ : écart angulaire entre la plaque photographique E et la normale à P_0 .

Le calcul de Δh et Δb résulte de considérations géométriques dans le cas où : 1°) la face F recevant le faisceau incident n'est pas normale au plan de travail

2°) l'axe de rotation du plateau mobile ne se trouve pas dans F.

Les différents éléments étant donc disposés au mieux, le tube-laboratoire est mis sous vide puis sous une pression de 2,5 bars d'hélium purifié contenu dans un récipient-relais.

Les échantillons sont alors recuits pendant 3 jours aux environs de 450°C . La variation de longueur du barreau au cours du recuit est contrôlée par une mesure de dilatation macroscopique avant et après l'opération. Dès que la température dans le four s'est stabilisée au voisinage de 20°C , l'ensemble du dispositif est prêt pour la phase de mesure.

3.3.2 - Règlages périodiques - Les mesures.

Il s'agit tout d'abord d'obtenir une répartition de température uniforme dans l'espace sur toute la longueur du barreau et stable dans le temps. Les tolérances sur cette température étant de $0,1^\circ \text{C}$, cette mise en équilibre peut durer de 30 mn à basse température jusqu'à plusieurs heures à haute température. Les réglages se font par action manuelle sur les index du système de régulation ou sur les tensions appliquées. Le contrôle s'effectue par le thermocouple mobile... L'équilibre étant atteint, et l'espoir de le conserver raison-

nable, il est possible d'entreprendre les mesures.

3.3.2.1 - Etablissement d'un point macroscopique.

Avant chaque point macroscopique, il est nécessaire de vérifier la mise au point simultanée des 2 microscopes et, de ce fait, le parallélisme entre l'axe du barreau et la direction de la translation mesurée. Il convient également de viser toujours à la même hauteur sur les fils-repères. Ceci est réalisé par un centrage des trous borgnes dans le champ des microscopes en agissant sur les vis-soutiens de la barre d'invar.

Ces derniers réglages effectués, les opérateurs, toujours au moins au nombre de deux, passent en alternance au poste de visée et au poste de contrôle de température. Les mesures de dilatation et de température s'effectuent indépendamment et sans interruption ; elles sont ensuite reliées par l'intermédiaire du temps, soigneusement chronométrées. Un point macroscopique comprend ainsi un minimum de 24 mesures. Chaque mesure comprend le relevé des abscisses des 4 points repères. Ceux-ci sont associés 2 à 2 comme l'indique la figure 6b, pour donner $\Delta x_g(T)$ et $\Delta x_d(T)$. Cette méthode d'association présente l'avantage d'éliminer la dilatation transversale du fil ainsi qu'une erreur systématique due à l'asymétrie des repères.

Finalement, une température moyenne est déterminée (généralement la moyenne des températures relevées). Les mesures sont regroupées par observateur. Nous avons donc 2 groupes de valeurs par observateur, correspondant aux mesures droites et gauches. Une moyenne est effectuée par observateur et par groupe ainsi qu'une moyenne générale par groupe. Ces valeurs sont avec la température les éléments bruts d'un point macroscopique.

3.3.2.2 - Etablissement d'un point paramétrique.

Il s'agit avant tout de se placer en position de réflexion sélective par rotation autour de l'axe du plateau. Cette position est contrôlée par le compteur Geiger-Muller.

Ensuite, par rotation du coeur de graphite, il est parfois nécessaire de ramener l'impact du rayon diffracté moyen au voisinage du centre du film. Il est alors possible d'entreprendre les clichés.

En cours de cliché, le plateau est soumis à une oscillation symétrique par rapport à la position de réflexion sélective. Le temps de pose peut varier de 16 mn, à basse température, jusqu'à 4 heures au voisinage du point de fusion. Au cours de la pose, la température est contrôlée toutes les minutes en un point situé au-dessous du point d'impact du faisceau sur l'échantillon.. Après la prise du cliché, la position du film est repérée par rapport au plateau mobile en éclairant les trous placés au dos de la plaque porte-film par un faisceau parallèle.

C'est par rapport à l'image de ces trous que sera déterminé, sur un lecteur de film, le lieu des maximums d'intensité. Ce lieu est repéré par l'abscisse du maximum, à deux niveaux différents. La dilatation ou contraction du film est mesurée par la distance entre les centres des images des trous.

Une mesure paramétrique comporte donc la température moyenne pendant le temps du cliché. puis, pour deux niveaux différents, l'abscisse du maximum et la distance entre les images des 2 trous à ce niveau. Le lieu des maximums d'intensité étant supposé linéaire, la raie est ainsi entièrement définie. Un point paramétrique comprend généralement 3 mesures sauf si les temps de pose sont très importants.

Les résultats sont alors soigneusement regroupés. Par une augmentation de puissance, la température du four est amenée au voisinage de celle visée pour le palier suivant. Etant donnée l'inertie importante du système, un temps de 5 à 8 heures est nécessaire à cette opération.

CHAPITRE 4

TRAITEMENT DES INFORMATIONS

La description de la technique de traitement nous montre que l'exploitation des résultats de mesure nécessite la connaissance de l'ensemble de ces résultats. La phase d'expérimentation et la phase d'exploitation sont donc absolument distinctes. C'est là un grave inconvénient qui exclut le contrôle continu des mesures.

A l'issue de la période d'expérimentation, nous sommes en possession d'une série de tableaux : un tableau de mesures macroscopiques et un tableau de mesures paramétriques pour chacune des campagnes. Le traitement comporte trois phases essentielles, pilotées chacune par un programme FORTRAN IV : *DILAMACO* effectue le traitement des mesures macroscopiques, *DIPICOLA* celui des mesures paramétriques et *HEXALAC* regroupe les résultats des deux précédents pour donner la concentration, l'énergie et l'entropie de formation des défauts.

4.1 - LE TRAITEMENT DES MESURES MACROSCOPIQUES - LE PROGRAMME DILAMACO.

Son rôle consiste à transformer les Δx définis au paragraphe 3.3.2.1 (fig. 5), en $\frac{\Delta L}{L}$.

4.1.1 - Contrôle de quelques erreurs détectables.

L'observation attentive des résultats de mesures permet de mettre en évidence quelques sources d'erreurs dont l'importance fausserait le traitement.

La disposition des microscopes, telle que l'indique la figure 8, montre bien qu'une modification très faible de l'orientation relative des deux axes optiques fausse notre référence. Malgré toutes nos précautions, un choc sur le banc d'optique n'est pas exclu... Cependant, une telle éventualité n'est dramatique que dans la mesure où elle se répète au cours d'une même campagne. Dans le cas contraire, le programme *DILAMACO* permet en effet d'estimer l'amplitude de la discontinuité induite. Ces discontinuités sont repérées sur une courbe très dilatée de $4m$ sur $4m$ donnant ΔL en fonction de T .

Il apparaît également des différences de visée entre observateurs. Elles sont généralement systématiques. Un calcul de moyenne permet d'effectuer la correction nécessaire.

Ces premiers calculs menés à la main pour des raisons d'encorement en mémoire, les données sont introduites en ordinateur sous forme d'un tableau de type suivant :

N°	β	T_0	T_a	d	L_0
T	Δxg	Δxd	σ	R	
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Y figurent : N° : le numéro de la campagne, β l'angle entre l'axe sénair et la direction de mesure, T_0 : la température origine pour le calcul des variations relatives, T_a : une température au-dessous de laquelle la concentration en défauts est supposée négligeable, d le degré désiré pour le lissage polynomial, L_0 la longueur initiale du barreau, Δxd et Δxg (Cf. fig. 8b) : les mesures d'allongement (droite et gauche) correspondant aux températures T, σ : un signe permettant de localiser les discontinuités et R un repère associé à chaque point expérimental.

4.1.2 - Calcul des dilatations relatives.

Dans une première étape, chacun des 2 groupes (gauche et droite) est lissé individuellement. Au cours de ce lissage, la méthode des moindres carrés (Annexe 1) permet de calculer successivement l'amplitude des discontinuités repérées. Les points expérimentaux décalés sont alors corrigés de cette amplitude. La même méthode permet ensuite de superposer les deux groupes de points qui forment alors un seul ensemble homogène considéré globalement.

Par un lissage polynomial, nous calculons une ordonnée à l'origine $\Delta x(T_0)$. Le calcul des $\frac{\Delta L}{L}$ en découle immédiatement

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta x(T) - \Delta x(T_0)}{L_0}$$

où figurent : N° le numéro de campagne, hkl : les indices de Miller du plan de réflexion, h_0, b_0, ϕ_0, e_0 : une première estimation des paramètres géométriques, λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé... X et D sont respectivement l'abscisse et la distance entre repères fixes mesurées sur le film au niveau H . Deux niveaux sont nécessaires pour déterminer le lieu des maximums d'intensité. e désigne la hauteur de l'image du rayon moyen et R est un repère attribué à chaque mesure.

Ce tableau, auquel sont associés 2 polynômes basse température (correspondant à 2 directions indépendantes du réseau), donnés par *DILAMACO*, est introduit en ordinateur comme donnée du programme *DIPICOLA*.

4.2.1 - Traitement des mesures paramétriques.

La première partie du programme est destinée à élaborer ces résultats par 3 corrections immédiates... Le traitement du film se traduit généralement par une contraction des images représentées. Dans l'hypothèse où cette contraction est uniforme, la mesure de la distance entre images de repères fixes permet d'effectuer immédiatement la correction.

La hauteur de la raie est variable d'un cliché à l'autre. Or, les niveaux H sont discrets car ils correspondent à des trous dans la plaque porte-film. Ainsi, le point d'impact correspondant à chaque mesure est variable, modifiant la géométrie qui nous intéresse. Il est alors nécessaire de calculer l'abscisse d'un point fixe repéré par l'image d'une particularité sur la surface de l'échantillon. Cette correction nécessite d'attribuer une pente à la raie. Sur option, cette pente peut être déterminée sur chaque cliché, ou comme la moyenne sur l'ensemble des clichés.

Par ailleurs, l'impossibilité de maintenir l'image de la raie à un niveau constant nous amène à faire une correction d'abscisse correspondant à ramener dans le plan horizontal l'image du rayon moyen. Ce calcul requiert pour chaque cliché la connaissance de la position exacte de l'image du rayon moyen. Or, s'il est relativement facile de connaître la variation de cette position au cours d'une campagne, la position initiale ne s'obtient qu'au prix d'hypothèses douteuses. En conséquence, *DIPICOLA* prévoit deux options : la première consiste à admettre ces hypothèses et la correction précédente peut se faire sans ambiguïté. La deuxième, au contraire, nous fait considérer la position initiale comme un paramètre inconnu : e_0 (Cf. fig. 10) qui fera l'objet de l'ajus-

tement mathématique décrit ci-dessous.

Les mesures effectuées à deux niveaux nous donnent alors deux déterminations de l'abscisse dont la signification est identique. En l'absence de meilleure estimation, nous en prenons la moyenne qui caractérise le cliché correspondant. La température est celle mesurée, l'évolution de la position du rayon moyen est également retenue comme élément de mesure.

4.2.2 - Ajustement des paramètres géométriques du dilatomètre.

La connaissance de la géométrie du dilatomètre permet d'obtenir sans difficulté la dilatation relative du paramètre cristallin à partir des éléments que nous possédons. Cependant, un calcul d'erreur montre immédiatement qu'il est impossible de déterminer cette géométrie avec suffisamment de précision par les moyens classiques. Cette considération nous amène à envisager un ajustement mathématique des paramètres géométriques. Nous disposons en effet des mesures macroscopiques dont la précision est de 10^{-5} sur $\frac{\Delta L}{L}$. Or, jusqu'à la température T_a , les dilatations paramétriques et macroscopiques mesurées dans une même direction sont identiques. La méthode des moindres carrés décrite en annexe 1 est directement utilisable. Soulignons cependant quelques difficultés d'application.

La fonction F est déterminée à partir des données paramétriques de la campagne correspondante. Nous avons choisi (Cf. fig. 10) :

$$F = \pi - 2\theta = \text{Arctg} \left(\frac{\sqrt{(h \cos \phi + (X-b) \sin \phi)^2 + (e-e_0)^2}}{h \sin \phi - (X-b) \cos \phi} \right) \quad (4.2)$$

où h, b, ϕ, e_0 sont les paramètres géométriques.

X est l'abscisse de la raie de diffraction sur la plaque photographique, $(e-e_0)$ est la hauteur de l'image du rayon moyen, θ est l'angle de Bragg.

Il nous reste alors à obtenir la fonction G qui exprime $\pi - 2\theta$ à partir des mesures macroscopiques. Or, elles sont mesurées suivant des directions différentes. Il est donc nécessaire de combiner deux séries de mesures macroscopiques indépendantes. Une combinaison linéaire est

insuffisante car l'anisotropie de dilatation entraîne une variation des angles entre deux directions caractéristiques de la structure. Un calcul plus rigoureux permet d'obtenir les dilatations principales

$$\frac{\Delta L}{L}_\perp = -1 + \sqrt{1 + \frac{\sin^2 \alpha_1 (2 \frac{\Delta L_2}{L_2} + (\frac{\Delta L_2}{L_2})^2) - \sin^2 \alpha_2 (2 \frac{\Delta L_1}{L_1} + (\frac{\Delta L_1}{L_1})^2)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \sin(\alpha_1 - \alpha_2)}}$$

$$\frac{\Delta L}{L}_// = -1 + \sqrt{1 + \frac{\cos^2 \alpha_2 (2 \frac{\Delta L_1}{L_1} + (\frac{\Delta L_1}{L_1})^2) - \cos^2 \alpha_1 (2 \frac{\Delta L_2}{L_2} + (\frac{\Delta L_2}{L_2})^2)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \sin(\alpha_1 - \alpha_2)}}$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les angles que forment les directions de mesure de $\frac{\Delta L_1}{L_1}$ et $\frac{\Delta L_2}{L_2}$ avec le plan de base.

Ces dilatations principales conduisent alors à la distance interréticulaire d'un plan quelconque du réseau par :

$$d^2(T) = \frac{3a^2}{4} \cdot \frac{1}{(h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l^2)} \quad (4.4)$$

avec

$$a = a_0 + \frac{\Delta a}{a}$$

$$c = c_0 + \frac{\Delta c}{c} \quad (4.5)$$

d'où l'expression de la fonction :

$$G = \pi - 2\theta = \pi - 2 \operatorname{Arcsin} \frac{\lambda}{2d} \quad (4.6)$$

Cependant $\frac{\Delta L_1}{L_1}$, $\frac{\Delta L_2}{L_2}$ et X sont mesurés de manière discrète et à des températures toutes différentes. Pour effectuer l'identification, il convient donc d'évaluer $\frac{\Delta L_1}{L_1}$ et $\frac{\Delta L_2}{L_2}$ à la température du cliché correspondant. Une interpolation peut être envisagée ; nous préférons utiliser la forme analytique donnée par le *polynôme basse température* dans *DILAMACO*. Nous avons vérifié que ce polynôme donne des valeurs très proches des données expérimentales. Il ne peut donc induire d'erreur systématique appréciable. Par ailleurs, indépendamment de sa souplesse d'utilisation,

la forme analytique est rendue indispensable par la nécessité de faible encombrement en mémoire. L'introduction de l'ensemble des points expérimentaux en vue d'une extrapolation conduirait à un dépassement de la capacité de l'ordinateur utilisé, par le programme *DIPICOLA*.

Il est alors possible d'identifier F à G et d'obtenir la géométrie du dilatomètre par application de la méthode indiquée en annexe 1. Les angles de réflexion s'en déduisent pour chaque cliché, ainsi que les dilatations relatives correspondantes, jusqu'à la température de fusion. Le programme prévoit également l'introduction des composantes variables Δh et Δb définies au paragraphe 3.3.1.2.

4.3 - COMPARAISON DES MESURES MACROSCOPIQUES ET PARAMETRIQUES - LE PROGRAMME *HEXALAC*.

Nous sommes donc en possession des points expérimentaux donnant les dilatations relatives macroscopiques et paramétriques pour des orientations et des températures toutes différentes. Ce sont là les données du programme de synthèse *HEXALAC* introduites sous forme du Tableau suivant :

N_1	β_1	N_2	β_2	N_3	β_3	N_4	β_4
T_1	$\frac{\Delta L_1}{L_1}$	T_2	$\frac{\Delta L_2}{L_2}$	T_3	$\frac{\Delta d_1}{d_1}$	T_4	$\frac{\Delta d_2}{d_2}$
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

où N désigne un numéro de campagne, β l'orientation correspondante, $\frac{\Delta L}{L}$ et $\frac{\Delta d}{d}$ les dilatations macroscopiques et paramétriques.

Cette présentation met bien en évidence le caractère hétérogène de cet ensemble de données. Toute comparaison n'est donc possible qu'après une homogénéisation des températures et des orientations.

Afin de serrer de plus près les valeurs expérimentales, une interpolation parabolique permet de se ramener aux mêmes températures en conservant l'influence totale de chacun des points. N'ayant aucune raison de faire jouer un rôle particulier à l'une des campagnes, cette homogénéisation se fait à des températures fixées de p en p degrés, p étant un pas variable. Cette technique exige la précaution de vérifier qu'il s'agit bien d'une interpolation et non d'une extrapolation, parfois douteuse... Nous avons également introduit la possibilité de travailler sur des données issues d'un lissage polynomial. Nous avons vérifié que les deux méthodes conduisent à des résultats équivalents ; la dernière présente une plus grande souplesse d'application.

Les dilatations principales résultent immédiatement des relations (4.3), d'où la concentration en défauts en fonction de la température :

$$c = 2 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) + \left(\frac{\Delta L}{L}'' - \frac{\Delta a}{a}'' \right) \quad (4.7)$$

L'étape finale consiste alors à identifier ces valeurs expérimentales à la forme théorique

$$c = A \exp - \frac{E_f}{kT} \quad (4.8)$$

Ici encore G. BIANCHI⁽⁷⁶⁾ a adopté la méthode des moindres carrés à la détermination de A et E_f . Le minimum de

$$W = \left| c(T_i) - A \exp - \frac{E_f}{kT_i} \right|^2 \quad (4.9)$$

est obtenu pour la valeur maximum de

$$\rho^2(E_f) = \frac{(\sum_i u_i y_i)^2}{\sum_i u_i^2 \sum_i y_i^2} \quad (4.10)$$

avec

$$\begin{aligned} y_i &= c(T_i) \\ u_i &= \exp - \frac{E_f}{kT_i} \\ v_i &= \frac{u_i}{T_i} \end{aligned} \quad (4.11)$$

On construit donc la courbe $\rho^2(E_f)$; l'estimation E_f^* de l'énergie de formation est donnée par l'abscisse du maximum de cette courbe. L'estimation A^* du coefficient entropique s'écrit alors :

$$A^* = \frac{\sum_i y_i u_i}{\sum_i u_i^2} \quad (4.12)$$

pour $E_f = E_f^*$

Un intervalle de confiance sur A et E peut être déterminé par les conditions suivantes :

$$(A - A_0) \sqrt{N-2} \left\{ \frac{\sum_i u_i^2 - \frac{(\sum_i u_i v_i)^2}{\sum_i v_i^2}}{\sum_i y_i^2 - \frac{(\sum_i y_i v_i)^2}{\sum_i v_i^2}} \right\}^{1/2}$$

$$\text{et } (E - E_0) \frac{A}{k} \sqrt{N-2} \left\{ \frac{\sum_i u_i^2 - \frac{(\sum_i u_i v_i)^2}{\sum_i v_i^2}}{\sum_i y_i^2 - \frac{(\sum_i y_i u_i)^2}{\sum_i u_i^2}} \right\}^{1/2}$$

suivant une loi de Student à (N-2) degrés de libertés, N étant le nombre de points pris en considération.

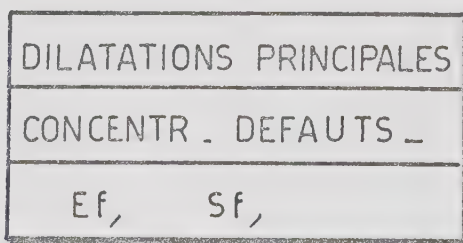
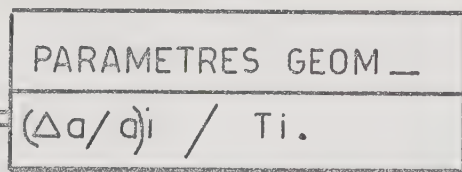
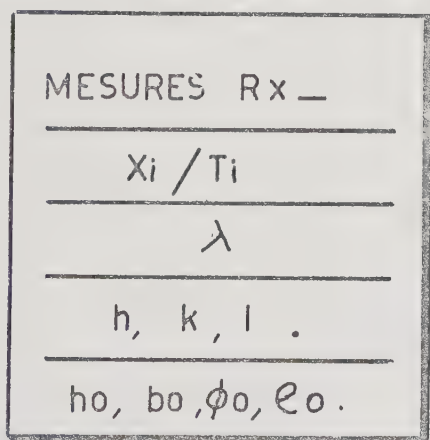
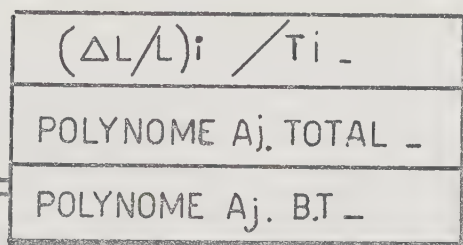
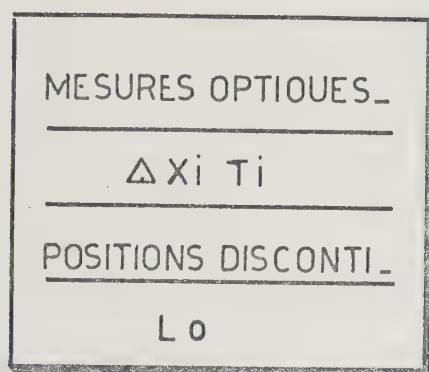
Outre ces indications, le programme *HEXALAC* récapitule l'ensemble des résultats définitifs en deux tableaux qui décrivent :

i - les dilatations principales issues des points expérimentaux, aux températures de mesure,

ii - les dilatations principales interpolées de p en p degrés - p étant un pas variable - et la concentration en lacunes.

A partir de nos données expérimentales, la succession des trois programmes permet donc de déterminer les valeurs recherchées. Nous donnons ci-dessous un organigramme global du traitement qui met en évidence les points d'introduction des données et les relations entre les trois programmes.

Dans le chapitre suivant, les résultats obtenus pour le magnésium illustrent les possibilités de la méthode.



CHAPITRE 5

ETUDE DU MAGNESIUM

En même temps qu'elle conduit à des données relatives au magnésium et à son réseau, l'application de la méthode permet d'en mesurer les possibilités et les limites. Nous avons vu que la structure hexagonale impose les mesures de $\frac{\Delta a}{a}$ et $\frac{\Delta L}{L}$ dans deux directions indépendantes. En réalité, 6 campagnes ont été menées que nous avons identifiées par la lettre M (magnésium) suivie d'un indice chronologique. Le tableau 5I en résume les caractéristiques. Les échantillons sont identifiés par la lettre B : barreau destiné aux mesures macroscopiques, ou P : plaquette étudiée aux rayons X. Deux barreaux (B1 et B2) et deux plaquettes (P1, P2) ont été utilisées pour l'ensemble des mesures. Ces mesures vont de la température ambiante jusqu'au voisinage du point de fusion. Une campagne comporte environ 25 points distants de 30 degrés environ ; cet intervalle est réduit à 20 au-dessus de 600 degrés. Nous examinons tout d'abord la logique des options choisies, puis nous donnons nos résultats, enfin nous en discutons par comparaison avec les données précédentes.

5.1 - CHOIX DES OPTIONS DE CALCUL.

Ces options prévues par l'algorithme décrit au Chapitre 4, interviennent dans les 3 phases du traitement.

5.1.1 - Traitement des dilatations macroscopiques.

Tout ajustement polynomial soulève le problème du choix d'un degré optimum. Il convient en effet de trouver un moyen terme entre deux objectifs contradictoires : passer au plus près des points expérimentaux (degré élevé) et éviter les oscillations entre les points (degré faible). La dilatation d'une même phase est un phénomène continu et régulier. Elle doit donc pouvoir se décrire par un polynôme de bas degré. En élevant progressivement ce degré, nous nous sommes arrêtés à 4. C'est le premier polynôme qui décrit le phénomène de façon satisfaisante, avec une dispersion correcte des points expérimentaux.

En raison de leur écart trop important et injustifié * par rapport aux valeurs du polynome de lissage, dans le souci de conserver aux mesures macroscopiques toute leur valeur de référence, nous nous sommes autorisés à supprimer quelques points considérés comme aberrants. Ces suppressions se limitent à un point par campagne, sauf pour M2, pour laquelle nous avons dû considérer que les points ne sont significatifs qu'au-dessous de 450° C. Au-dessus de cette température, une vaporisation importante du magnésium a provoqué une détérioration des repères de visée et un dépôt de vapeurs métalliques sur les fenêtres. La dispersion observée est incompatible avec la précision souhaitée.

De même l'observation des écarts à la courbe lissée nous a conduit à détecter dans la campagne M6 une discontinuité de 14 microns entre les points situés à 367° C et 389° C. Bien qu'elle n'ait pas été détectée sur la courbe de grandes dimensions, nous avons admis dans notre traitement l'existence indiscutable de cette discontinuité.

5.1.2 - Traitement des dilatations paramétriques.

Nous avons vu, au paragraphe 4.2.1, que pour situer l'image du rayon moyen diffracté, il est nécessaire de définir pour chaque cliché une pente de la raie interceptée qui peut être la pente calculée individuellement ou une pente moyenne sur l'ensemble des clichés. Indépendamment du fait que dans les limites de la précision cette pente doit être constante au cours d'un cycle de chauffage, l'utilisation de la valeur moyenne donne une plus grande cohérence aux résultats. Cette cohérence se traduit par des points plus regroupés au voisinage d'une même température et, après ajustement des paramètres géométriques, par une variance plus faible des écarts à la courbe macroscopique.

Le programme *DIPICOLA* permet alors un ajustement des 4 paramètres h , b , ϕ , e_0 définis au § 4.2.2 et sur la figure 10. Cet ajustement se fait par superposition des courbes macroscopiques et paramétriques dans un domaine de température qui reste à définir.

Les données existantes sur les défauts ponctuels dans le magnésium nous avaient suggéré de prendre 450°C comme limite supérieure de ce domaine. Un essai pour une température limite de 390°C introduit dans la direction proche du plan basal un décrochement brutal et constant des 2 courbes entre 390°C et 450°C , difficilement traduisible en termes de lacunes. Un deuxième essai pour 550°C a montré pour la même direction l'impossibilité de superposition dans la totalité du domaine. Un écart significatif se manifeste dès 450°C et subit des oscillations jusqu'au voisinage de 550°C . Le choix de 450°C nous paraît donc convenir.

L'application de la méthode du § 4.2.2 nous a montré qu'elle est mise en défaut par la multiplication des éléments ajustables. En particulier, un ajustement sur e_0 entraîne une divergence de la méthode d'itérations. De plus, le cas particulier envisagé a montré que $\frac{\partial F}{\partial b}$ est pratiquement proportionnelle à $\frac{\partial F}{\partial \phi}$ (Cf. Annexe 1) dans le domaine de superposition. Ainsi, un ajustement sur 3 paramètres conduit à un système linéaire A2 (Cf. page 68) dont le déterminant est très faible. Ceci réduit considérablement la précision du calcul et conduit également parfois à une divergence. En contrepartie, cette proportionnalité fait qu'une erreur sur l'un des 2 paramètres b ou ϕ est compensée par la correction sur l'autre. Finalement, seuls h et ϕ ont fait l'objet de corrections. La superposition des courbes est satisfaisante.

Enfin, les relations 3.1 définissent les composantes variables à introduire sur les paramètres géométriques h et b , en fonction d'éléments de correction. Bien que ces derniers éléments soient inconnus, nous avons vérifié que dans le cas le plus défavorable, ils introduisent une modification négligeable de $\frac{\Delta a}{a}$. L'ajustement sur h et ϕ compense en effet l'influence de ces composantes variables. Nous sommes donc en droit de nous placer dans le cas où elles sont nulles.

5.1.3 - Calcul des caractéristiques des défauts ponctuels.

Comme nous l'avons signalé (§ 4.3), nous avons travaillé parallèlement sur les valeurs expérimentales et sur les valeurs lissées. Trois possibilités peuvent être alors envisagées pour le cal-

cul des paramètres relatifs aux défauts ponctuels. Un ajustement exponentiel peut être effectué uniquement dans le domaine où la différence entre dilatation macroscopique et paramétrique devient significative...Mais il n'est pas exclu d'utiliser l'ensemble des points puisque, à basse température, la valeur moyenne, sensiblement nulle des concentrations mesurées, s'ajuste à l'exponentielle... Enfin, en vertu de l'hypothèse de superposition des deux courbes, il paraît justifié d'annuler artificiellement les ordonnées des points situés dans le domaine correspondant. Nous avons vérifié que les trois méthodes conduisent au même résultat, ce qui traduit une dispersion bien répartie. Nous ajustons finalement l'exponentielle dans le domaine où la concentration en défauts est accessible à l'expérience.

5.2 - CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.

Bien que nos résultats expérimentaux soient relativement nombreux, une étude critique nous a conduit à les réduire. Nous avons été contraints d'éliminer ou d'émettre quelques doutes sur les mesures correspondant à certaines campagnes.

5.2.1 - Mesures macroscopiques.

Nous regroupons dans le Tableau 5.II.a les résultats comparatifs donnés par le programme *DILAMACO*. Il s'agit là de valeurs lissées, c'est-à-dire dérivées du polynôme d'ajustement qui couvre toute la plage d'investigation en température. Les coefficients des polynômes de lissage sont consignés dans le tableau 5.II.b. Dans ce même tableau figurent les écarts quadratiques moyens σ par rapport au lissage... σ donne une idée de l'erreur aléatoire en chaque point. Il permet de constater que la précision de 10^{-5} sur $\frac{\Delta L}{L}$ peut être atteinte. Par contre, il est insensible aux erreurs systématiques.

Les différences entre M2 et M5 sont à peu près comprises dans le domaine d'incertitude. Le fait que les résultats de M5 soient systématiquement inférieurs à ceux de M2 dans le domaine commun d'expérimentation est cependant remarquable. Par contre, entre M4 et M6, la plage comprise entre 400° C et 625° C laisse apparaître

une différence bien supérieure à l'incertitude... Plus remarquable est la différence entre M1 et M5 d'une part, M3 et M6 de l'autre, tabulée en 5.III. On remarque que les différences maximales sont du même ordre. Mais dans une direction proche du plan basal, le maximum est atteint vers 500° C, après une croissance régulière, puis les deux courbes restent parallèles. Par contre, dans une direction proche de l'axe sénnaire, le maximum est atteint dès 300° C. Les courbes restent parallèles jusque vers 600° C. Enfin, la différence est légèrement décroissante jusqu'au point de fusion.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées dont le choix conditionne le traitement ultérieur. Les différences observées pourraient être le fait d'un fluage non reproductible à haute température. Nous avons rejeté cette hypothèse en maintenant pendant deux jours un échantillon au voisinage de 600° C. Il n'est apparu aucune modification de longueur. Deux autres possibilités ont été retenues. Une pollution due à un séjour prolongé à haute température pourrait provoquer des dilatations irréversibles. Dans ce premier cas, les meilleurs résultats seraient issus de M1 et M3. Par contre, s'il s'agit d'un réarrangement du réseau de dislocations, il convient de travailler sur un échantillon bien stabilisé, donc de conserver les campagnes M5 et M6. Pour lever l'ambiguïté, le traitement ultérieur nous apporte des arguments.

La mise en oeuvre de l'ajustement mathématique des paramètres géométriques par le programme *DIPICOLA* (§ 4.2.2) a donné les résultats du tableau 5.IV pour trois combinaisons de mesures macroscopiques. La logique de ces associations est la suivante : M1 et M3 sont les premières campagnes sur chaque barreau. M5 et M6 sont les dernières campagnes sur chaque barreau. Etant donné, d'une part la mauvaise qualité de M2, de l'autre la faible différence observée entre M2 et M5, nous avons pris le couple (M5-M4) comme combinaison intermédiaire. Δh et $\Delta \phi$ sont les corrections apportées par *DIPICOLA* sur les paramètres h et ϕ (fig. 10).

L'observation du tableau 5.IV montre que l'ajustement au couple macroscopique (M1-M3) conduit à une correction sur h de -6mm et plus. On peut voir, sur les figures 9b et 10, qu'une réduction de la dimension h revient pour une même position R de l'image à attribuer à chaque point un angle θ plus faible, donc un $\frac{\Delta a}{a}$ plus grand.

La correction apportée par le calcul est supérieure à la limite de d'erreur sur la mesure ($\pm 2\text{mm}$). La coïncidence des 2 courbes est donc artificielle. En conséquence, nous pouvons affirmer que l'excès de dilatation au cours des premières campagnes intervient essentiellement sur les mesures macroscopiques. Nous pouvons donc éliminer dès à présent les séries macroscopiques M1 et M3 comme n'ayant pas de correspondants paramétriques.

Examinons alors les possibilités de contamination en cours d'expérience ! L'hélium de l'atmosphère de travail pourrait diffuser dans le métal. En raison de son faible rayon atomique, il se placerait vraisemblablement en insertion. Dans ce cas, le phénomène de dilatation induit serait lié à la maille élémentaire, en contradiction avec l'observation ci-dessus. Une deuxième source de pollution serait le graphite de la nacelle, directement en contact avec l'échantillon. Or il n'existe pas de solution solide magnésium-carbone et, de plus, la formation de carbures est très limitée (RAYNOR⁽⁸¹⁾). Malgré l'importante surpression d'hélium dans le tube-laboratoire, de faibles introductions d'air ne sont pas à exclure. Or l'azote n'agit que sur le magnésium fondu et l'oxygène est insoluble⁽⁸¹⁾. Nous avons observé la formation d'une mince couche d'oxyde, mais qui n'affecte pas l'aspect très brillant du métal après un léger décapage. De plus, un composé formé en surface ne peut expliquer les anomalies de dilatation. Enfin, des vapeurs de fer issues du tube-laboratoire pourraient entrer en contact avec l'échantillon. Ici encore, le fer est insoluble dans le magnésium solide.

Par ailleurs, on observe pour la dilatation excédentaire, un phénomène de saturation : M5 est très proche de M2 et les différences entre M4 et M6 sont très inférieures à celles observées entre M3 et M5. Ceci signifierait que la pollution est suffisante pour conduire à un état allié défini et stable.

Or, toutes les précautions sont prises : dégazage de l'installation, grande propreté de l'échantillon, surpression importante d'hélium purifié. Il paraît donc raisonnable d'expliquer l'excès de dilatation au cours des premières campagnes par un réarrangement de défauts structuraux. Au cours de M4, le réarrangement incomplet pendant la campagne M3, se serait légèrement prolongé. Nous avons vu,

en effet, que la qualité cristalline du barreau B2 est inférieure à celle du barreau B1. Cette conclusion est confirmée par les travaux de ROSENHOLTZ et col. ⁽⁸²⁾ qui ont observé une variation du coefficient de dilatation du magnésium en fonction de l'écrouissage dû à une contrainte de compression. Le sens de variation du phénomène est inversé, mais l'état de contrainte dans nos échantillons n'étant pas défini, nous notons simplement l'importance d'une statilisation avant toute étude dilatométrique. Nous retiendrons donc les campagnes M5 et M6 comme les plus représentatives de la dilatation macroscopique.

5.2.2 - Mesures paramétriques.

Malgré les précautions expérimentales, nous avons été contraints d'éliminer deux campagnes de mesures paramétriques.

L'observation du tableau 5.IV montre pour la campagne M2 des corrections allant de 7 à 70cm sur le paramètre géométrique h. Cet égarement de la méthode d'itération (§ 4.2.2) provient d'un manque de précision sur les mesures. Au cours de M1 et M2 en effet, nous avons voulu éviter de modifier les caractéristiques du montage en laissant les échantillons prendre dans le four leur position d'équilibre. Ceci s'est traduit par une rotation importante de la nacelle de graphite (fig. 1) autour de son axe Ω (fig. 11), donc une déviation du faisceau diffracté. Pour M1, l'amplitude de ces déviations est restée suffisamment faible pour être compensée par application de la relation 4.2 avec un paramètre e_0 dont la détermination reste douteuse. Mais pour M2, la partie interceptée de la raie diffractée sur la plaque photographique ne nous permet pas de définir e_0 . Nous éliminons donc la campagne M2 et nous émettons de sérieuses réserves sur les résultats de M1.

Par ailleurs, au cours de chaque montée en température, nous avons observé au voisinage de 450° C, une baisse brutale de l'intensité du faisceau diffracté. Pour le cycle M6, cette intensité est devenue si faible qu'il n'a plus été possible d'effectuer les mesures au-delà de 468° C. Ce phénomène est assez mal expliqué. Les effets de la vaporisation (détérioration des surfaces, dépôt de vapeurs de magnésium) accompagnés de l'atténuation due à l'agitation thermique en sont probablement responsables.

En définitive, nous considérons comme les meilleurs les résultats issus des campagnes macroscopiques M5 et M6 et des campagnes paramétriques M5 et M4. Nous verrons que l'utilisation du couple paramétrique (M5-M3) conduit à des résultats équivalents.

5.3 - RESULTATS.

Le tableau 5.V donne les résultats obtenus dans trois cas distincts. La comparaison des colonnes 2 et 3 permet de constater que les couples paramétriques (M5-M3) et (M5-M4) conduisent à des résultats sensiblement équivalents. Les colonnes 3 et 4 montrent que les corrections apportées par le lissage sont inférieures à 3.10^{-5} sauf pour les points situés au voisinage de 605°C et 625°C . Ceci traduit une erreur plus importante sur les mesures de M5 à proximité de ces températures. Cependant, la comparaison des valeurs obtenues pour E_f et A montre que la détermination des caractéristiques des défauts ponctuels est insensible au choix de l'un de ces trois cas envisagés. Afin de ne pas multiplier plus que nécessaire le nombre de tableaux et de ne pas introduire dans nos résultats définitifs les erreurs aléatoires de nos expériences, nous développons au tableau 5.VI les résultats du 3e cas : couple macroscopique (M5-M6), couple paramétrique (M5-M4), valeurs obtenues par lissage polynomial. Les coefficients des polynômes de lissage sont donnés au tableau 5.VII. L'exploitation des valeurs numériques rassemblées dans le tableau 5.VI permet de calculer certaines grandeurs intéressantes. On peut tout d'abord définir un coefficient d'anisotropie par :

$$A = 2 \cdot \frac{\alpha_{\text{para}} - \alpha_{\text{perp}}}{\alpha_{\text{para}} + \alpha_{\text{perp}}} \quad 5.1$$

aussi bien pour les données macroscopiques que pour les données paramétriques ; α désigne le coefficient de dilatation dans la direction donnée en indice. Le tableau 5.VIII montre que les coefficients d'anisotropie macroscopique et paramétrique suivent une décroissance identique jusque $400-450^{\circ}\text{C}$; ensuite l'anisotropie macroscopique décroît beaucoup plus vite. Par ailleurs, nous avons rassemblé dans

le tableau 5.IX les valeurs du rapport
$$\frac{\delta a}{\delta c} = \frac{(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a})_{\text{perp}}}{(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta c}{c})_{\text{para}}} \quad (5.2)$$

en fonction de la température ; on note que ce rapport est toujours plus grand que l'unité et qu'il décroît de manière régulière lorsque la température augmente. Sous réserve d'observation directe par des méthodes topographiques, il est possible de donner une interprétation de ces résultats en faisant l'hypothèse que les sources de lacunes au cours de la montée en température sont préférentiellement des boucles de dislocations situées dans les plans prismatiques. Au début, soit jusque vers 500° C, ces sources prismatiques fonctionneraient presque seules, puis au fur et à mesure que l'on s'approche du point de fusion, il y aurait une participation relativement croissante mais toujours minoritaire des sources situées dans le plan de base. Ce mécanisme permet également de comprendre pourquoi les coefficients d'anisotropie $\mathcal{A}$ macroscopique et paramétrique ont des évolutions différentes : l'anisotropie macroscopique contient l'anisotropie de dilatation thermique et l'anisotropie d'apparition des sites lacunaires. Comme ces deux quantités sont ici de signes contraires, l'anisotropie de création de sites vient en déduction de l'anisotropie de dilatation thermique, dès l'apparition des lacunes, c'est-à-dire, comme on le constate bien sur le tableau 5.VIII, dès 400-450° C. Enfin, l'ajustement à une loi d'Arrhénius des valeurs situées dans la dernière colonne du tableau 5.VI permet d'exprimer la concentration de lacunes en fonction de la température (fig. 12) :

$$c_l = 1,05 \exp.(-\frac{0,58}{kT}) \quad (5.3)$$

soit, pour l'énergie de formation : $E_F = 0,58 \pm 0,01 \text{ eV}$
 et pour l'entropie de formation : $S_F = (0 \pm 0,3)k$ (5.4)

5.4 - DISCUSSION DES RESULTATS.

En matière de dilatation, peu de travaux ont été effectués sur le magnésium. Citons cependant les résultats de Goens et col.⁽⁸⁷⁾ qui donnent respectivement $26,96 \cdot 10^{-6}$ et $28,3 \cdot 10^{-6}$ pour les coefficients de dilatation macroscopiques suivant les directions respectives du plan de base et de l'axe sénnaire. Ces valeurs sont en très bon accord avec nos mesures, soit $26,7 \cdot 10^{-6}$ et $28,4 \cdot 10^{-6}$ à $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ près.

RAYNOR et HUME-ROTHERY⁽⁸⁸⁾ ont également déterminé les dilatations réticulaires. On peut noter, sur le tableau 5.XII, un bon accord avec nos mesures jusque vers 450° C ; au-delà, nous obtenons des coefficients de dilatation toujours inférieurs à ceux de Raynor et Hume-Rothery.

En ce qui concerne l'existence d'une anisotropie dans l'apparition des sites lacunaires, GILDER et col.⁽²⁵⁾ signalent que pour le zinc la quantité δc reste pratiquement nulle, comme si les seules sources de lacunes étaient dans les plans prismatiques ; par contre, FEDER⁽⁴⁾ trouve dans le cadmium un rapport $\frac{\delta c}{\delta a}$ de l'ordre de 2,3 ne dépendant pas de la température.

Si l'on compare maintenant la valeur obtenue ici pour l'énergie de formation, soit 0,58 eV, à celles fournies par la littérature à partir de mesure des résistivités, soit de 0,80 à 0,93 eV, on constate un écart trop important pour qu'il soit uniquement imputable aux erreurs de mesures. Il est bien sûr difficile de trancher nettement entre deux résultats aussi différents et nous ferons simplement ici un certain nombre de remarques :

a) Nous avons décrit, aux paragraphes 5.1 et 5.2, les raisons logiques qui nous ont amenés à choisir les options retenues. Nous pensons avoir ainsi écarté toute erreur systématique importante au cours du traitement.

b) On sait que l'énergie de formation apparente des monolacunes se trouve abaissée par rapport à sa valeur réelle s'il se forme des bilacunes ou s'il existe des interactions lacunes-impuretés. En fait, le calcul montre que la présence de bilacunes à haute température ne modifie pas ici l'énergie de formation d'une quantité supérieure à l'intervalle de confiance (soit 1% environ), même si l'on adopte des valeurs assez élevées pour l'énergie de liaison (de l'ordre de 0,30 à 0,35 eV). Il reste la possible influence d'impuretés, d'autant plus que, dans un travail récent, HILLAIRET et col.⁽⁸³⁾ pensent interpréter une grande différence de résistivité trempée entre un magnésium ultra-pur (1 p.p.m) et un magnésium moins pur (30 p.p.m) par une valeur élevée de l'énergie de liaison lacune-impureté. S'il en est ainsi, la concentration de lacunes mesurée en présence

d'impuretés est :

$$c_{\text{exp}} = A \left\{ (1 - Z_i) \exp \left(-\frac{E_F}{kT} \right) + Z_i \exp \left(-\frac{E_F - E_L}{kT} \right) \right\} \quad (5.5)$$

dans laquelle :

$$A = \exp \frac{S_f}{k} : \text{coefficient entropique}$$

Z = coordinance dans le métal. Pour le magnésium $Z = 12$

i = concentration en impuretés

E_F = énergie de formation d'une monolacune

E_L = énergie de liaison moyenne lacune-impureté

soit :

$$C_{\text{exp}} = A \exp \left(-\frac{E_F}{kT} \right) \left\{ 1 - Z_i + Z_i \exp \frac{E_L}{kT} \right\} \quad (5.6)$$

Ainsi la concentration théorique de lacune C_0 dans un échantillon peut s'exprimer en fonction de la concentration mesurée :

$$C_0 = A \exp \left(-\frac{E_F}{kT} \right) = \frac{C_{\text{exp}}}{1 - Z_i + Z_i \exp \left(\frac{E_L}{kT} \right)} \quad (5.7)$$

En vue de vérifier la vraisemblance d'une telle éventualité, nous avons recalculé les concentrations C_0 à partir de nos résultats C_{exp} en prenant des valeurs de E_L allant de 0,2 à 0,5 eV pour des concentrations en impuretés de 100, 300 et 500 p.p.m. Les échantillons sont issus de lingots de magnésium à 100 p.p.m. d'impuretés. Les précautions sont prises pour éviter une pollution en cours de préparation ; 500 p.p.m. nous paraît donc un maximum pour i .

A partir des valeurs de C_0 , nous avons repris le calcul du paragraphe 4.3 et nous avons déterminé les valeurs du tableau 5.X. E_F et A sont respectivement les valeurs optimales de l'énergie de formation d'une monolacune et du coefficient entropique, dans les hypothèses du calcul. ρ^2 est le coefficient de corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs de l'exponentielle optimale (Cf relation (4.10)). C_f est la concentration de lacunes au point de fusion recalculée à partir de la relation (5.7) .

L'observation du tableau 5.X montre qu'une énergie de liaison lacune-impureté inférieure ou égale à 0,3 eV ne peut modifier que faiblement les paramètres thermodynamiques de la formation des lacunes. Or c'est là une limite supérieure des valeurs généralement admises. Pour des énergies de liaison plus élevées, l'influence des impuretés sur l'énergie de formation peut être considérable. Cependant, l'observation des valeurs de ρ^2 et des intervalles de confiance sur E_f et A mettent en évidence un ajustement optimum pour de faibles valeurs de E_L .

- Remarquons que la croissance observée sur ρ^2 aux fortes énergies de liaison pour $i = 500$ p.r.m. est liée à la proximité d'un optimum trivial : $C_0 \rightarrow 0$, $\exp - \frac{E_f}{kT} \rightarrow 0$

En conséquence, nous pensons qu'un effet d'impureté ne peut expliquer l'écart important entre nos résultats et ceux de BEEVERS⁽¹⁶⁾, MAIRY⁽²²⁾ ainsi que les valeurs données accessoirement par HILLAIRET⁽⁸³⁾ (de 0,83 à 0,93 eV). Surtout on ne peut voir dans un éventuel effet d'impureté l'explication de la faible valeur trouvée pour l'énergie de formation en regard des résultats obtenus par les auteurs cités.

c) Les valeurs de l'énergie de formation comprise entre 0,80 et 0,93 eV ont toutes été obtenues par mesure de résistivité, soit à l'équilibre, soit après trempe, sur des échantillons ayant la forme de fil ou de ruban obtenus par tréfilage ou laminage. Si le matériau recristallise avec une direction cristallographique préférentielle par rapport à l'axe de filage ou de laminage et si les défauts ont une structure anisotrope, on ne peut pas affirmer que celà sera sans importance sur le résultat des mesures de résistivité. Or, ces deux circonstances fâcheuses se retrouvent précisément dans le cas du magnésium.

D'une part le filage ou le laminage en ruban introduisent dans le magnésium une texture dans laquelle le plan basal s'oriente à 10° par rapport à l'axe de filage ; cette texture n'est pas détruite par un recuit⁽⁸⁴⁾.

D'autre part, nous avons vu que les lacunes apparaissent dans le magnésium essentiellement par création de plans prismatiques supplémentaires ; si l'on effectue une trempe, les défauts retenus sont, en fait, des amas qui possèdent eux-mêmes une structure anisotrope (BEEVERS⁽¹⁶⁾, HILLAIRET et col.⁽⁸³⁾) comme le montrent les observations de microscopie électronique et les recuits après trempe. En effet, la résistivité trempée se recuit essentiellement au-dessus de 150° C alors même que les lacunes sont mobiles à l'ambiante et l'énergie d'activation pour la restauration est de 1,54 eV, supérieure à l'énergie d'autodiffusion dans le magnésium (1,4 eV⁽⁶⁵⁾). Enfin, les observations au microscope électronique montrent clairement que les défauts trempés sont des boucles imparfaites situées essentiellement dans le plan de base, sauf si la pureté atteint 1 p.p.m. : les amas sont alors des boucles parfaites situées dans les plans prismatiques (HILLAIRET et col.⁽⁸³⁾).

Il est difficile d'admettre que de tels défauts anisotropes se comportent comme les lacunes isolées du point de vue résistivité, étant donnée la texture des échantillons. Curieusement d'ailleurs, les mesures de dilatation que nous avons réalisées donnent une valeur de l'énergie de formation apparente égale à 0,96 eV si l'on ne retient que les résultats relatifs à une direction parallèle à l'axe sénnaire et en faisant l'hypothèse d'isotropie de création des sites ; une correction approximative, pour une direction inclinée à 10° sur l'axe sénnaire, dans les mêmes conditions, conduit à une valeur de 0,88 eV pour l'énergie de formation apparente des lacunes.

d) Certaines corrélations empiriques se montrent plutôt favorables à une valeur de l'énergie de formation des lacunes dans le magnésium proche de 0,6 eV ou moins. Par exemple, on a coutume de lier cette énergie de formation à la température de fusion T_f (°K). Nous constatons que $\frac{E_f}{T_f}$ donne environ $0,66 \cdot 10^{-3}$ pour le cadmium, $0,65 \cdot 10^{-3}$ pour le zinc. Ces rapports donneraient pour le magnésium une énergie de formation de l'ordre de 0,60 eV.

On peut également établir une correspondance entre l'énergie de sublimation E_s du matériau et l'énergie de formation d'une monolacune E_f ⁽⁸⁵⁾. Le tableau 5.XI met en évidence une telle corrélation.

Si nous envisageons uniquement la structure hexagonale compacte, le rapport $\frac{E_s}{E_f}$ varie entre 2,7 et 3,6. Ces valeurs limites conduiraient, pour le magnésium, à une énergie de formation comprise entre 0,43 et 0,58 eV. Le même raisonnement effectué pour l'ensemble des éléments représentés, indépendamment de la structure, donnerait une énergie de formation comprise entre 0,32 eV et 0,65 eV. Par contre, une énergie de formation de 0,89 eV donnerait un rapport $\frac{E_s}{E_f} = 1,75$ très inférieure à l'ensemble des valeurs du tableau 5.XI. Au vu de ce tableau, une énergie de formation voisine de 0,6 eV paraît donc plus cohérente.

Ainsi donc, en dépit de l'écart important par rapport aux résultats précédents, la relation 5.3 qui rend compte de nos expériences nous paraît satisfaisante. Elle montre, par ailleurs, une entropie de formation, donc une perturbation des modes de vibration faible. Des calculs de dynamique du réseau effectués par Monsieur le professeur JANOT dans ce Laboratoire vont dans ce sens.

Enfin, une concentration de lacunes au point de fusion, voisine de celle de l'aluminium (Mg : $71,9 \cdot 10^{-5}$, Al : $81,3 \cdot 10^{-5}$) permet de rendre compte de travaux de diffusion (LAZARUS⁽⁸⁶⁾).

CONCLUSION

Il est courant de louer la méthode dilatométrique pour sa rigueur de principe. Nous avons vu, au Chapitre II, que son application résulte d'hypothèses sur les mécanismes de formation de défauts. Nous avons tenté de justifier ces hypothèses et les résultats actuels nous laissent optimistes.

Les travaux de G. BIANCHI ont montré une limite importante : le manque de finesse de la technique qui ignore les concentrations inférieures à quelques 10^{-5} , alors que les méthodes de résistivité sont sensibles jusqu'à 10^{-7} environ.

Dans le cas de matériaux anisotropes, le dépouillement fait appel à un traitement informatique très important. Ce traitement implique un choix judicieux des options de calcul. L'algorithme ici présenté, issu de multiples tâtonnements, nous semble actuellement donner satisfaction.

La méthode reste cependant le moyen le plus direct d'accéder à la concentration en défauts. Les résultats particuliers sur le magnésium, bien que différents de ceux obtenus par résistivité, sont issus d'expériences et d'un traitement mathématique rigoureusement contrôlé. Nous n'excluons pas, bien entendu, qu'une erreur systématique ait pu nous échapper. Nous proposons ces valeurs après avoir vérifié qu'elles s'insèrent naturellement dans l'ensemble des estimations couramment admises pour les éléments mieux connus. Nous attendrons confirmation de ces résultats par des recoupements de techniques diverses. Dans cette attente, nous pensons utile de remettre en cause les valeurs précédemment proposées.

Les travaux entrepris actuellement sur les autres métaux hexagonaux par MM. B. GEORGE et R. DENIS donneront de précieux renseignements sur les défauts ponctuels dans les métaux de cette structure.

A N N E X E 1

METHODE DES MOINDRES CARRES

D'application très fréquente, cette méthode est à la base du traitement mathématique de nos résultats. Il peut être intéressant de décrire rapidement l'application que nous en avons faite... Pour ne pas alourdir l'écriture, nous en limiterons la généralité pour rester plus proches des problèmes traités.

Nous disposons de deux fonctions :

$$F(p_1, p_2 \dots p_n, X_i)$$

$$G(X_i)$$

qui définissent la même grandeur mais qui sont déterminés de façon différente, pour des valeurs discrètes X_i de la variable. Cette variable peut être implicite.

$p_1, p_2 \dots p_n$ sont les paramètres à optimiser par identification de F à G ... Il s'agit, bien entendu, d'une identification statistique car F et G sont des grandeurs physiques soumises à une erreur aléatoire. Nous faisons l'hypothèse que cette erreur suit une loi normale.

L'optimisation consiste à rechercher le vecteur $\vec{p}$ de coordonnées $p_1, p_2 \dots p_n$ qui minimise la fonction :

$$W = \sum_{i=1}^N \{F(\vec{p}, X_i) - G(X_i)\}^2$$

N est le nombre de points expérimentaux sur lequel se fait l'identification.

Deux cas sont alors à envisager :

1°) F est linéaire en $\vec{p}$.

L'optimisation est alors immédiate par résolution du système de n équations linéaires à n inconnues :

$$\frac{\partial W}{\partial p_k} = \sum_{i=1}^N 2(F(\vec{p}, X_i) - G(X_i)) \frac{\partial F}{\partial p_k} = 0 \quad \text{A.1}$$

pour $k = 1 \dots n$

Cette méthode simplifiée est appliquée pour le lissage des mesures macroscopiques et le calcul de l'amplitude des discontinuités.

2°) F n'est pas linéaire en $\vec{p}$.

Il convient alors de se ramener au problème précédent en linéarisant la fonction F par un développement de Taylor au 1er ordre.

$$F(\vec{p}, X_i) = F(\vec{p}_0, X_i) + \frac{\partial F(\vec{p}_0, X_i)}{\partial p_k} \delta p_k$$

$$\text{d'où} \quad W = \sum_{i=1}^N \left(F(\vec{p}_0, X_i) + \frac{\partial F(\vec{p}_0, X_i)}{\partial p_k} \delta p_k - G(X_i) \right)^2$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial W}{\partial p_k} = 2 \sum_{i=1}^N \left(F(\vec{p}_0, X_i) + \frac{\partial F(\vec{p}_0, X_i)}{\partial p_k} \delta p_k - G(X_i) \right) \frac{\partial F(\vec{p}_0, X_i)}{\partial p_k} = 0 \quad (A2)$$

Nous avons alors, comme précédemment, un système linéaire de n équations à n inconnues. Nous déterminons ainsi les δp_k , d'où une nouvelle détermination des p_k et, par itérations successives, une valeur du vecteur $\vec{p}$ aussi précise qu'il est nécessaire.

L'impératif de la méthode consiste à déterminer $\vec{p}_0$, valeur approchée de $\vec{p}$. Cette détermination est immédiate dans le cas d'application qui nous concerne : la détermination de la géométrie du dilatomètre à rayons X.

B I B L I O G R A P H I E

- 1) FUMI - *Phil. Mag.*, 46, 1007 (1955)
- 2) GERL - E.N.S.M.I.M. (à publier)
- 3) Van DUIJN J., Van GALEN - *Physica*, 23, 622 (1957)
- 4) FEDER R., NOWICK A.S. - *Phys. Rev.*, 109, 6, 1959 (1958)
- 5) D'HEURLE F.M., FEDER R., NOWICK A.S. - *J. Phys. Soc. Jap.*, 18 Suppl. II, 184 (1963)
- 6) SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - *Phys. Rev.*, 117, 52 (1960)
- 7) SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - *Phys. Rev.*, 119, 600 (1960)
- 8) SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - *Phys. Rev.*, 125, 862 (1962)
- 9) SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - *Phys. Rev.*, 129, 1553 (1963)
- 10) BIANCHI G., MALLEJAC D., JANOT C., CHAMPIER G. - *C. R. Acad. Sci.*, 263, 1404 (1966)
- 11) BAUERLE J.F., KOEHLER J.S. - *Phys. Rev.*, 107, 1493 (1957)
- 12) WRIGHT, EVANS - *Phil. Mag.*, 13, 521 (1966)
- 13) CUDDY L.J., MACHLIN E.S. - *Phil. Mag.*, 7, 745 (1962)
- 14) DELAPLACE J., HILLAIRET J., MAIRY C., ADDA Y. - *Mem. Sci. Rev. Met.*, LXIII, 282 (1966)
- 15) BASS J. - *Phil. Mag.*, 15, 717 (1967)
- 16) BEEVERS C.J. - *Acta Met.*, 11, 1029 (1963)
- 17) DE SORBO W. - *J.P.C.S.*, 15, 7 (1960)
- 18) SCHUMACHER D. - *Int. Conf. on Vac. and int. in metals - Jülich* (1968)
- 19) GERTSRIKEN S.D., SLYUSAR B.F. - *Ukrain Phys. J.*, 2, 376 (1957)
- 20) GERTSRIKEN S.D., SLYUSAR B.F. - *Ukrain Phys. J.*, 4, 137 (1959)
- 21) HILLAIRET J., MARTINET B., SCHUMACHER D. - (à publier)
- 22) MAIRY C., HILLAIRET J., SCHUMACHER D. - *Acta Met.*, 15, 1258 (1967)
- 23) KANEL O.M., KRAFTMAKHER - *Sov. Phys. Sol. State*, 8, 232 (1966)
- 24) SHESTOPAL - *Sov. Phys. Sol. State*, 7, 2798 (1966)
- 25) GILDER H.M., WALLMARK G.N. - *Communication privée.*
- 26) GRUNEISEN E. et GOENS E. - *Z. Phys.*, 29, 144 (1924)
- 27) RILEY D.P. - *Proc. Phys. Soc.*, 57, 486 (1945)
- 28) FEDER R., NOWICK A.S., CHARBNAU H. - *Bull. Am. Phys. Soc.*, 12, 388 (1967)
- 29) TSIEN - *Acta Phys. Sinica*, 21, 2033 (1965)
- 30) SAVITSKIY A.P., SAVITSKAYA - *Phys. Met. Metall.*, 18, n° 1, 52 (1964)

- 31) SAVITSKIY A.P., SAVITSKAYA - *Phys. Met. Metall.*, 17, n° 6, 86 (1964)
- 32) FEGREDO D.M. - *J. Inst. Met.*, 93, 268 (1965)
- 33) LI C.H., WASHBURN J., PARKER E.R. - *J. Metals.*, 197, 1223 (1953)
- 34) KAMEL R., BOTROS K.Z. - *Phys. Stat. Sol.*, 12, 399 (1965)
- 35) SPRUSIL B., VOSTRY P., SVOBODA R. - (à publier)
- 36) LEVY V., HILLAIRET J., SCHUMACHER D., REVEL G., CHAUDRON T. - *Int. Conf. on vac. and int. in metals.* - Jülich (1968)
- 37) NIHOUL J. - *Phys. Stat. Sol.*, 3, 2061 (1963)
- 38) NICOUD J.C. - (à publier)
- 39) COLTMAN R.R. Jr., KLABUNDE C.E., REDMAN J.K. - *J. Appl. Phys.*, 33, 3509 (1962)
- 40) COLTMAN R.R., KLABUNDE C.E., REDMAN J.K. - *Phys. Rev.*, 156, 715 (1967)
- 41) COLTMAN R.R., KLABUNDE C.E., REDMAN J.K., SOUTHERN R.L. - *Int. Conf. on vac. and int. in metals* - Jülich (1968)
- 42) DELAPLACE J., HILLAIRET J., NICOUD J.C., SCHUMACHER D., VOGL G. - *Phys. Stat. Sol.*, 30, 119 (1968)
- 43) O'NEAL T.N., CHAPLIN R.L. - *Bull. Am. Phys. Soc.*, 13, 254 (1968)
- 44) O'NEAL T.N., CHAPLIN R.L. - *Phys. Lett.*, 26A, 453 (1968)
- 45) STEVENSON F.R., PEIFFER H.R. - *Nature*, 200, 771 (1963)
- 46) PEIFFER H.R., STEVENSON F.R. - *J. Appl. Phys.*, 34, 2804 (1963)
- 47) STEVENSON F.R., PEIFFER H.R. - *Phys. Stat. Sol.*, 4, 411 (1964)
- 48) SHARP J.V., MITCHELL A., CHRISTIAN J.W. - *Acta Met.*, 13, 965 (1965)
- 49) NICOUD J.C., DELAPLACE J., SCHUMACHER D. - *Phys. Lett.* (sous presse)
- 50) ADDA Y., PHILIBERT J. - *La diffusion dans les solides*. P.U.F., Paris (1966)
- 51) WAJDA E.S., SHIRN G.A., HUNTINGTON - *Acta Met.*, 3, 39 (1955)
- 52) MAHMOUD K.A., KAMEL R. - *Acta Met.*, 5, 476 (1957)
- 53) MASUDA Y. - *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 597 (1958)
- 54) SCHRODTER W. - *Thèse Techn. Universität Berlin* (1966)
- 55) HIRSCHWALD W., SCHRODTER W. - *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 53, 392 (1967)
- 56) APEL K., HANTZSCH S., BRESCHER K.E. - *Z. Metallkunde*, 58, 6 (1967)
- 57) MILLER P.H., BANKS F.R. - *Phys. Rev.* 61, 648 (1942)
- 58) HUNTINGTON H.B., SHIRN G.A., WAJDA E.S. - *Phys. Rev.*, 87, 211 (1952)
- 59) SHIRN G.A., WAJDA E.S., HUNTINGTON H.B. - *Acta Met.*, 1, 513 (1953)
- 60) LIN T., DRICKAMER H.G. - *J. Chem. Phys.*, 22, 312 (1954)

- 61) JAUMOT F.E., SMITH R.L. - *Trans. AIME*, 206, 187 (1956)
- 62) NASKIDASHVILI I.A., DOLIDZE V.M. - *Akad. Nauk. USSR*, 18, 671 (1957)
- 63) HILLIARD J.E., AVERBACH B.L., COHEN M. - *Acta Met.*, 7, 86 (1959)
- 64) PETERSON N.L., ROTHMAN S.J. - *Phys. Rev.*, 163, 645 (1967)
- 65) SHEWMON P.G. - *Trans. AIME*, 206, 918 (1956)
- 66) SHEWMON P.G., RHINES F.N. - *Trans. AIME*, 200, 1021 (1954)
- 67) LEE C.H., SPANGLER G.E., HERMAN M., DREW J.B. - (non publiée) (1963)
- 68) DUPOUY J.M., MATHIE J., ADDA Y. - *Mém. Sci. Rev. Metall.*, 63, 481 (1966)
- 69) LIBANATI C.M., DYMENT S.F. - *Acta Met.*, 11, 1263 (1963)
- 70) GRUZIN P.L., EMEL'YANOV V.S., RYABOVA G.G., FEDOROV G.B. - 2e Conf. PUAE - Genève, 19, 187 (1958)
- 71) LYASHENKO V.S., BIKOV B.N., PAVLINOV L.V. - *Phys. Met. Metall.*, 8, 362 (1959)
- 72) BORISOV E.V., GODIN Y.G., GRUZIN P.L., YEVSTYUKHIN A.I., EMEL'YANOV *Metallurgiya Metallov. Izdatel'stov Akad. Nauk. USSR, Moscow* 291 (1968)
- 73) MUCKERJEE K. - *Phys. Lett.*, 8, 18 (1964)
- 74) GLYDE H.R. - *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 2061 (1967)
- 75) LIEMPT J.V. - *Z. Phys.*, 91, 534 (1935)
- 76) NACHTRIEB N.H., HANDLER G.J. - *Acta Met.*, 2, 797 (1954)
- 77) *Metal Progress*, 92, 6, 60 (1967)
- 78) CHAUDRON T., REVEL G. - *C. R. Acad. Sci.*, 263 C, 120 (1966)
- 79) BIANCHI G. - *Thèse, Nancy* (1968)
- 80) JANOT C., BIANCHI G., GEORGE B. - *C.R. Acad. Sci.*, 267 B, 336 (1968)
- 81) RAYNOR - *The Physical Metallurgy of magnesium and its alloys. Pergamon Press* (1959)
- 82) ROSENHOLTZ J.L., SMITH D.T. - *J. Appl. Phys.*, 21, 396 (1950)
- 83) HILLAIRET J., MAIRY C., ESPINASSE J., LEVY V. - (à publier)
- 84) MIANNEY - *Thèse Université de Paris*
- *Communication privée.*
- 85) FRIEDEL J. - *Dislocations. Pergamon Press*, p. 78 (1964)
- 86) LAZARUS - *Communication privée.*
- 87) GOENSE, SCHMID E. - *Phys. Z.*, 37, 385 (1936)
- 88) RAYNOR G.V., HUME ROTHERY W. - *J. Inst. Met.*, 65, 379 (1939)

TABLEAUX

CARACTERISTIQUES DES CAMPAGNES DE MESURES

Echantillon	Orientation p.r. axe sénaire	Plan de réflexion	Campagnes
B1	77��		M1,M2,M5
P1		12��33	
B2	7��		M3,M4,M6
P2		01��15	

TABLEAU 5-I

$$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^5$$

a -

T	Direction proche du plan basal (~ ⊥)			Direction proche axe sénnaire (~ //)		
	M1	M2	M5	M3	M4	M6
25	0	0	0	0	0	0
50	64,3	63,4	62,2	70,3	68,7	67,2
75	130,1	128,2	126,3	141,8	138,0	135,7
100	197,4	194,3	192,0	214,0	208,1	205,5
125	266,1	261,6	259,4	287,2	279,0	276,5
150	336,1	330,2	328,1	361,1	350,7	348,5
175	407,2	400,0	398,2	435,9	423,3	421,6
200	479,6	471,1	469,4	511,3	496,9	495,6
225	553,0	543,4	541,9	587,5	571,5	570,6
250	627,6	616,9	615,5	664,5	647,1	646,5
275	703,2	691,7	690,3	742,1	723,8	723,2
300	780,0	767,7	766,2	820,5	801,7	800,9
325	858,0	844,9	843,2	899,7	880,7	879,4
350	937,2	923,5	921,5	979,7	960,9	959,0
375	1017,7	1003,3	1001,1	1060,6	1042,3	1039,5
400	1099,6	1084,5	1082,1	1142,5	1125,0	1121,0
425	1183,0	1167,0	1164,5	1225,4	1208,9	1203,7
450	1268,0	1251,0	1248,6	1309,4	1294,1	1287,6
475	1354,7	1336,4 *	1334,5	1394,6	1380,5	1372,9
500	1443,4	1423,3 *	1422,4	1481,1	1468,2	1459,5
525	1534,1	1511,8 *	1512,5	1569,1	1557,2	1547,7
550	1627,2	1601,9 *	1604,9	1658,7	1647,4	1637,7
575	1722,8	1693,7 *	1700,0	1750,0	1738,9	1729,6
600	1821,0	1787,2 *	1798,0	1843,2	1831,6	1823,5
625	1922,3	1882,6 *	1899,1	1938,4	1925,5	1919,7
650	2026,8	1979,9 *	2003,8	2035,9	2020,6	2018,2
T _f						

* extrapolation polynomiale.

b

Coefficient des polynomes de lissage

Degré	M1	M2	M5	M3	M4	M6	
0	- 0,625	- 0,620	- 0,602	- 0,693	- 0,681	- 0,656	x 10 ⁻³
1	0,246552	0,245532	0,236468	0,274259	0,271390	0,259442	x 10 ⁻⁶
2	1,4993997	1,1200761	1,7912445	0,93457615	0,40216932	1,3108526	x 10 ⁻¹
3	- 1,7438204	- 0,44227165	- 2,3252289	- 1,0782707	0,85330675	- 1,5602256	x 10 ⁻¹
4	1,8607376	0,52777674	2,2898475	1,2282452	- 0,44562336	1,5245915	x 10 ⁻⁵
Ecart type	1,4	1,5	0,8	1,1	1,2	1,3	x 10 ⁻⁵

TABLEAU 5-II

DIFFERENCE ENTRE DILATATIONS MACROSCOPIQUES

$$\frac{\Delta L}{L} \cdot 10^5$$

T	M5-M1(⊥)	M6-M3(//)
25	0	0
50	2,1	3,1
75	3,8	6,1
100	5,4	8,5
125	6,7	10,7
150	8,0	12,6
175	9,0	14,3
200	10,2	15,7
225	11,1	16,9
250	12,1	18,0
275	12,9	18,9
300	13,8	19,6
325	14,8	20,3
350	15,7	20,7
375	16,6	21,1
400	17,5	21,5
425	18,5	21,7
450	19,4	21,8
475	20,2	21,7
500	21,0	21,6
525	21,6	21,4
550	22,3	21,0
575	22,8	20,4
600	23,0	19,7
625	23,2	18,7
650	23,0	17,7

TABLEAU 5-III

identification		Caractéristiques			
Param.	Macrosc.	Δh mm	$\Delta \phi$ R $\hat{c}$	$\sigma \times 10^3$ sur $\pi - 20$	
+ ~	M1	M1→M3	= 7,234	= 0,00583	0,2363
		M5→M4	= 0,062	= 0,00365	0,1760
		M5→M6	0,144	= 0,00357	0,1799
	M2	M1→M3	75,773	= 0,04009	0,4653
		M5→M4	84,882	= 0,03795	0,7576
		M5→M6	760,203	= 0,3765	0,6891
	M5	M1→M3	= 5,417	0,00645	0,3327
		M5→M4	1,579	0,00851	0,3442
		M5→M6	1,656	0,00859	0,3350
// ~	M3	M1→M3	= 7,927	0,00375	0,3701
		M5→M4	= 0,410	0,00548	0,3064
		M5→M6	0,212	0,00572	0,2361
	M4	M1→M3	= 9,235	= 0,00040	0,2862
		M5→M4	= 1,535	0,00132	0,2302
		M5→M6	= 0,799	0,00157	0,1971

TABLEAU 5-IV

CONCENTRATION EN LACUNES RESULTATS COMPARATIFS			
<i>Macrosc.</i>	<i>M5-M6</i>	<i>M5-M6</i>	<i>M5-M6</i>
<i>Param.</i>	<i>M5-M3</i>	<i>M5-M4</i>	<i>M5-M4</i>
<i>Trait^t</i>	<i>Interpolation</i>	<i>Interpolation</i>	<i>lissage</i>
T° C	C _ℓ x 10 ⁵	C _ℓ x 10 ⁵	C _ℓ x 10 ⁵
405	4,0	3,3	3,7
425	6,6	7,1	5,8
445	11,3	11,6	8,3
465	9,4	9,1	11,4
485	17,8	18,6	15,1
505	23,0	21,5	19,3
525	27,9	27,1	23,9
545	27,8	27,1	29,3
565	34,3	33,6	35,4
585	44,5	43,5	42,5
605	38,0	37,7	50,4
625	66,3	64,9	59,5
645	71,8	70,3	69,4
E _f	0,57 ± 0,06	0,59 ± 0,07	0,58 ± 0,007
A	0,932	1,186	1,05

TABLEAU 5-V

RESULTATS DEFINITIFS (en 10^{-5})

T	$\frac{\Delta L}{L} \perp$	$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \perp$	$\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right) \perp$	$\frac{\Delta L}{L} //$	$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} //$	$\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right) //$	K
30	12,2	11,3	0,9	13,3	12,0	1,2	2,7
40	36,8	35,9	0,9	40,0	39,3	0,8	2,2
50	61,9	60,9	1,0	67,1	66,9	0,3	1,9
60	87,3	86,3	1,0	94,5	94,5	0,0	1,6
70	112,8	112,0	0,9	122,0	122,3	- 0,3	1,1
80	138,8	137,9	0,9	149,6	150,2	- 0,6	0,9
90	164,8	164,1	0,8	177,6	178,2	- 0,7	0,6
100	191,3	190,6	0,7	205,6	206,5	- 0,9	0,2
110	218,0	217,4	0,6	233,9	234,8	- 0,9	0,0
120	244,8	244,4	0,4	262,4	263,3	- 1,0	- 0,4
130	271,9	271,7	0,3	290,9	291,9	- 1,0	- 0,7
140	299,4	299,3	0,1	319,8	320,7	- 1,0	- 0,9
150	326,9	326,9	0,0	348,8	349,6	- 0,9	- 1,0
160	354,8	354,9	- 0,1	377,9	378,7	- 0,8	- 1,1
170	382,7	383,1	- 0,4	407,2	407,9	- 0,7	- 1,6
180	410,9	411,4	- 0,5	436,7	437,3	- 0,6	- 1,7
190	439,4	439,9	- 0,6	466,2	466,7	- 0,5	- 1,7
200	468,0	468,7	- 0,8	496,0	496,4	- 0,4	- 2,2
210	496,8	497,6	- 0,9	525,9	526,1	- 0,3	- 2,3
220	525,8	526,6	- 0,8	555,9	556,1	- 0,2	- 2,1
230	554,8	555,9	- 1,0	586,1	586,1	0,0	- 2,3
240	584,2	585,4	- 1,1	616,5	616,4	0,1	- 2,4
250	613,8	614,9	- 1,1	646,9	646,8	0,1	- 2,4
260	643,5	644,7	- 1,1	677,5	677,2	0,3	- 2,2
270	673,4	674,6	- 1,2	708,2	707,9	0,3	- 2,3
280	703,5	704,7	- 1,1	739,1	738,8	0,3	- 2,2
290	733,8	734,9	- 1,1	770,2	769,7	0,5	- 2,1
300	764,2	765,2	- 1,0	801,4	800,9	0,5	- 1,9
310	794,9	795,8	- 1,0	832,7	832,2	0,5	- 1,6
320	825,7	826,6	- 0,9	864,1	863,6	0,5	- 1,3
330	856,8	857,4	- 0,6	895,8	895,2	0,6	- 0,9
340	888,0	888,4	- 0,5	927,5	927,1	0,5	- 0,7
350	919,4	919,6	- 0,2	959,5	959,0	0,5	- 0,2
360	951,1	951,0	0,1	991,5	991,1	0,5	0,4
370	982,9	982,5	0,5	1023,9	1023,4	0,5	1,2
380	1015,0	1014,2	0,8	1056,3	1055,8	0,5	1,7
390	1047,3	1046,2	1,1	1088,8	1088,3	0,5	2,6
400	1079,9	1078,3	1,5	1121,6	1121,1	0,5	3,2 +
410	1112,7	1110,5	2,2	1154,5	1154,0	0,5	4,6 +
420	1145,7	1143,2	2,6	1187,6	1187,2	0,4	5,2 +
430	1179,0	1175,9	3,1	1220,9	1220,4	0,5	6,4 +
440	1212,6	1208,8	3,8	1254,5	1254,0	0,5	7,7 +
450	1246,5	1241,9	4,5	1288,2	1287,6	0,7	9,3 +
460	1280,6	1275,4	5,1	1322,1	1321,4	0,7	10,5 +
470	1315,0	1309,1	5,9	1356,2	1355,5	0,8	12,3 +
480	1349,8	1343,1	6,8	1390,7	1389,6	1,0	14,2 +
490	1384,9	1377,3	7,6	1425,3	1424,0	1,2	16,0 +
500	1420,3	1411,8	8,5	1460,0	1458,5	1,5	18,0 +

à suivre

T	$\frac{\Delta L}{L} \perp$	$\frac{\Delta a}{a} \perp$	$(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}) \perp$	$\frac{\Delta L}{L} //$	$\frac{\Delta a}{a} //$	$(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}) //$	K
510	1456,1	1446,6	9,4	1495,2	1493,4	1,8	20,1 +
520	1492,2	1481,7	10,5	1530,5	1528,3	2,3	22,6 +
530	1528,7	1517,2	11,5	1566,1	1563,5	2,7	25,1 +
540	1565,7	1553,1	12,6	1602,0	1598,7	3,2	27,8 +
550	1603,0	1589,2	13,8	1638,2	1634,3	3,9	30,9 +
560	1640,8	1625,7	15,1	1674,7	1670,1	4,6	33,9 +
570	1679,0	1662,7	16,3	1711,5	1706,0	5,4	37,1 +
580	1717,6	1700,0	17,6	1748,6	1742,2	6,4	40,8 +
590	1756,9	1737,9	19,0	1786,0	1778,6	7,4	44,3 +
600	1796,5	1776,1	20,4	1823,8	1815,2	8,6	48,2 +
610	1836,7	1814,8	21,9	1862,0	1852,0	9,9	52,5 +
620	1877,4	1853,9	23,5	1900,5	1889,0	11,4	57,1 +
630	1918,7	1893,6	25,1	1939,4	1926,3	13,1	61,8 +
640	1960,5	1933,9	26,6	1978,7	1963,8	14,9	66,5 +
650	2003,0	1974,7	28,3	2018,4	2001,5	16,9	71,9 +
T_f = 651	2007,3	1978,9	28,4	2022,4	2005,3	17,1	72,2

$$K = 2 \left(\text{Ln} \left(1 + \frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{perp}} - \text{Ln} \left(1 + \frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{para.}} \right) + \left(\text{Ln} \left(1 + \frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{para.}} - \text{Ln} \left(1 + \frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{perp}} \right)$$

+ : valeur utilisée dans l'ajustement polynomial.

TABLEAU 5-VI

POLYNOMES DE LISSAGE				
Degré	$\frac{\Delta L}{L}$ para.	$\frac{\Delta a}{a}$ para	$\frac{\Delta L}{L}$ perp	$\frac{\Delta a}{a}$ perp
0	$- 0,685 \cdot 10^{-3}$	$- 0,704 \cdot 10^{-3}$	$- 0,612 \cdot 10^{-3}$	$- 0,603 \cdot 10^{-3}$
1	$0,267018 \cdot 10^{-4}$	$0,271867 \cdot 10^{-4}$	$0,237656 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,232965 \cdot 10^{-4}$
2	$0,85042409 \cdot 10^{-8}$	$0,50709801 \cdot 10^{-8}$	$0,16810223 \cdot 10^{-7}$	$0,20773044 \cdot 10^{-7}$
3	$- 0,53897191 \cdot 10^{-11}$	$0,39780774 \cdot 10^{-11}$	$- 0,20806079 \cdot 10^{-10}$	$- 0,30200703 \cdot 10^{-10}$
4	$0,77910734 \cdot 10^{-14}$	$- 0,10529392 \cdot 10^{-14}$	$0,21310187 \cdot 10^{-13}$	$0,26466239 \cdot 10^{-13}$

T A B L E A U 5-VII

ANISOTROPIE DE DILATATION

T	$\mathcal{A}$ macrosc.	$\mathcal{A}$ param.
50	0,087	0,087
100	0,076	0,076
150	0,066	0,066
200	0,058	0,058
250	0,051	0,051
300	0,047	0,047
350	0,043	0,043
400	0,039	0,039
450	0,032	0,036
500	0,028	0,032
550	0,022	0,028
600	0,015	0,022
650	0,008	0,013
$T_f = 651$	0,007	0,013

TABLEAU 5-VIII

ANISOTROPIE DE CREATION DE SITES

T	$\delta a / \delta c$
420	-
440	-
460	-
480	6,8
500	5,6
520	4,7
540	3,9
560	3,3
580	2,8
600	2,4
620	2,1
640	1,8
$T_f = 651$	1,7

- Rapport sans signification en raison de la faible valeur de δc .

TABLEAU 5-IX

INFLUENCE DES IMPURETES.					
i(p.p.m.)	E _l (eV)	E _F (eV)	A	ρ ²	C _F
0	-	0,58 ± 0,012	1,049 ± 0,450	0,99954	71,9
100	0,2	0,58 ± 0,019	1,033 ± 0,739	0,99954	70,9
100	0,3	0,60 ± 0,021	1,284 ± 0,891	0,99949	68,4
100	0,4	0,66 ± 0,026	2,426 ± 1,853	0,99933	60,9
100	0,5	0,82 ± 0,029	13,064 ± 9,637	0,99941	44,0
300	0,2	0,59 ± 0,020	1,143 ± 0,788	0,99953	69,1
300	0,3	0,63 ± 0,022	1,706 ± 1,222	0,99947	62,4
300	0,4	0,75 ± 0,026	5,753 ± 4,183	0,99947	46,7
300	0,5	0,93 ± 0,030	29,025 ± 18,020	?	?
500	0,2	0,59 ± 0,020	1,110 ± 0,823	0,99953	67,3
500	0,3	0,65 ± 0,022	2,01 ± 1,518	0,99948	57,4
500	0,4	0,79 ± 0,024	7,667 ± 5,863	0,99959	37,9
500	0,5	0,97 ± 0,017	33,287 ± 23,801	0,99985	17,2

TABLEAU 5-X

CORRELATION ENTRE ENERGIES DE COHESION DU METAL ET DE FORMATION DE LACUNES				
<i>Elément</i>	<i>Structure</i>	E_c (cohésion) eV	E_f (lacunes)	E_c/E_f
Al	CFC	3,34	0,76	4,4
Cu	CFC	3,52	1,00	3,5
Ag	CFC	2,97	1,06	2,8
Au	CFC	3,81	0,95	4,0
Ni	CFC	4,45	1,35	3,3
Pt	CFC	5,85	1,20	4,9
Li	CC	1,66	0,40	4,1
Na	CC	1,13	0,39	2,9
K	CC	0,94	0,39	2,4
Nb	CC	7,56	2,5	3,0
W	CC	8,65	3,30	2,6
Cd	HC	1,17	0,40	2,9
Zn	HC	1,35	0,50	2,7
Zr	HC	6,33	1,75	3,6
Ti	HC	4,87	1,55	3,1
Co	HC	4,42	1,25	3,5
Mg	HC	1,55	?	?

Valeurs de E_c : GSCHNEIDER - Solid State Physics, V. 16,
p. 344 (1964)

Valeurs de E_f : essentiellement QUERE - Défauts ponctuels
dans les métaux - Masson (1967)

TABLEAU 5-XI

Température	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6$		$\alpha_{//} \cdot 10^6$	
	①	②	①	②
0-160	27,0	26,3	27,9	28,1
160-310	27,3	29,4	28,2	30,2
310-455	30,6	31,8	31,8	32,5
455-600	39,6	35,6	40,2	35,2

① RAYNOR et HUME-ROTHERY

② Travail présenté

TABLEAU 5-XII

FIGURES

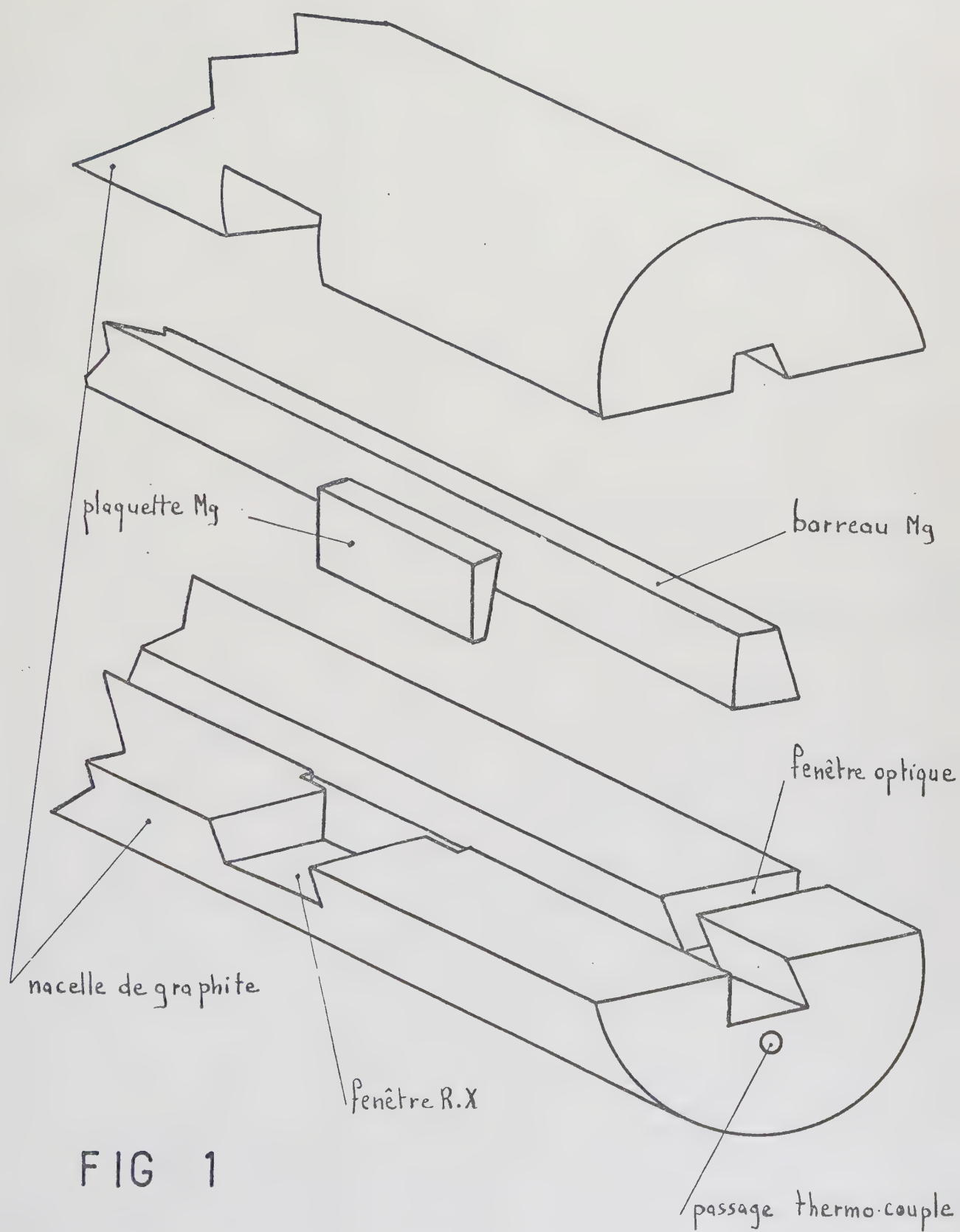


FIG 1

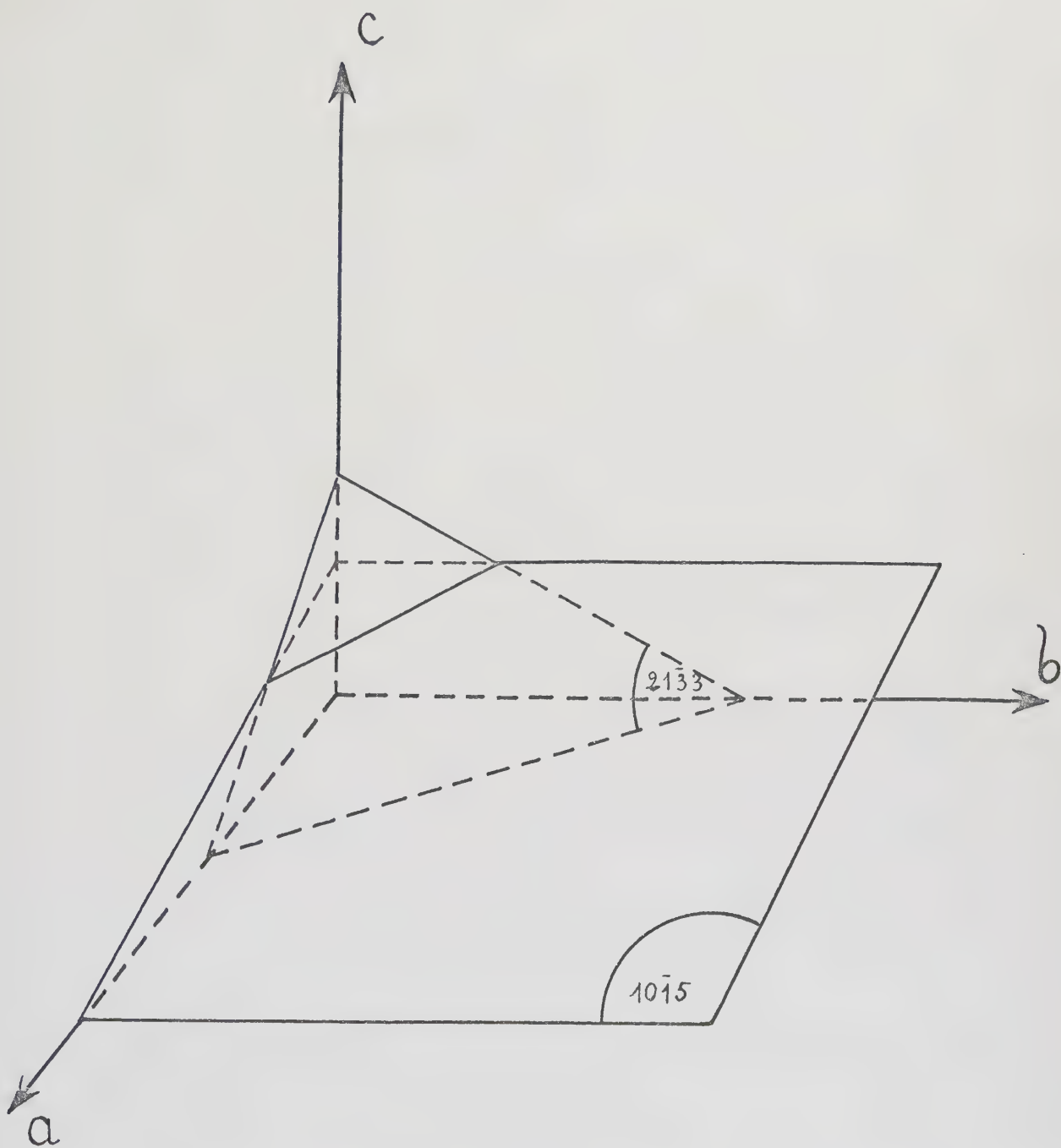
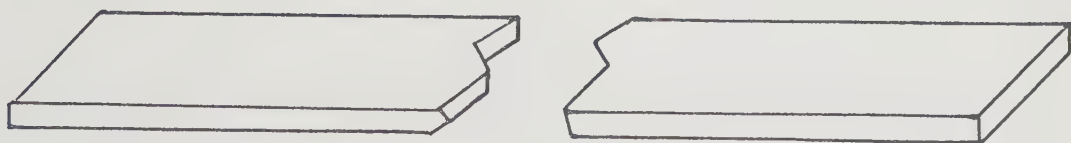


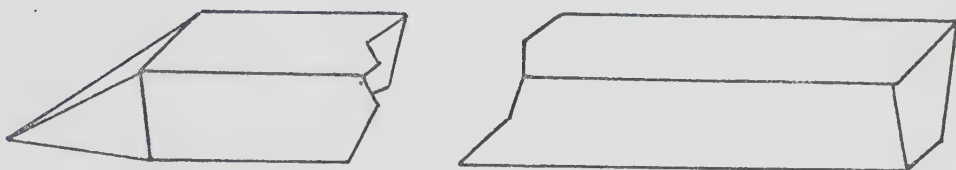
FIG 2



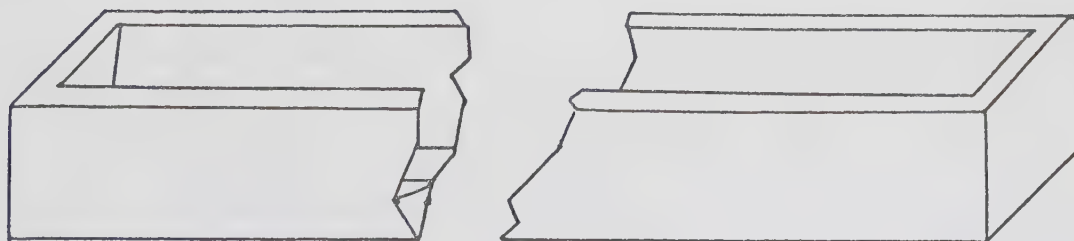
couvercle



pièce usinée en forme de pointe

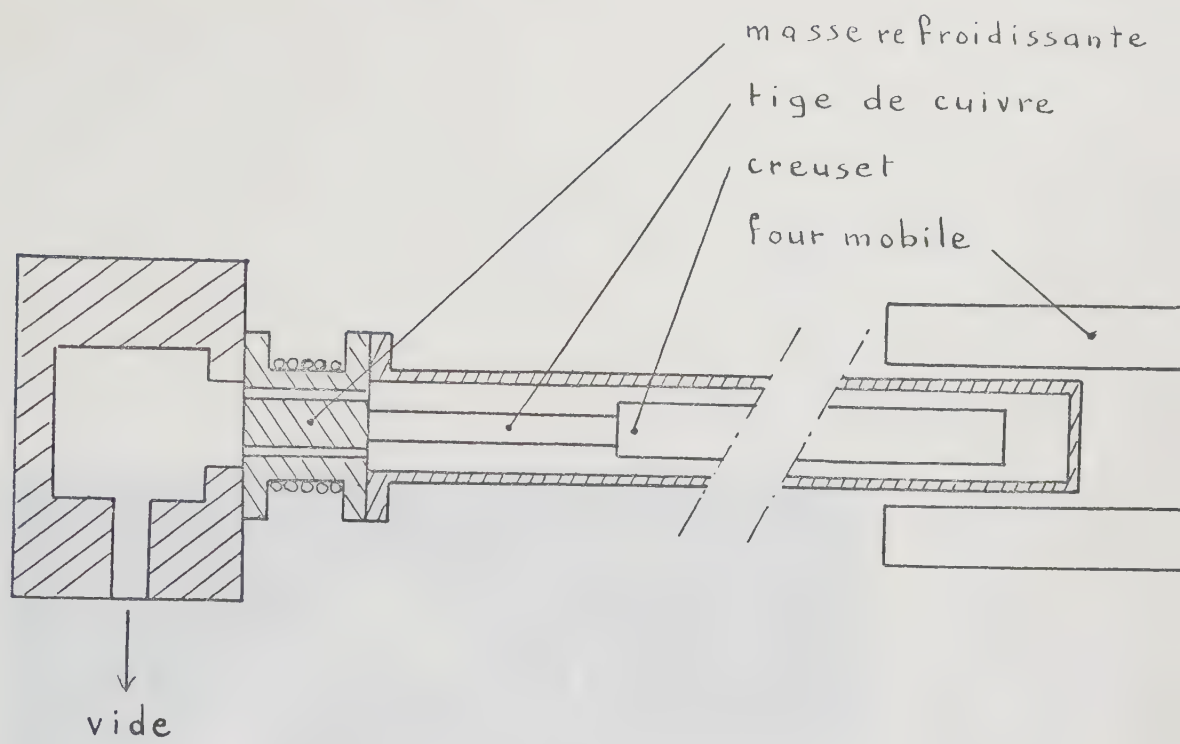


lingot de Magnésium

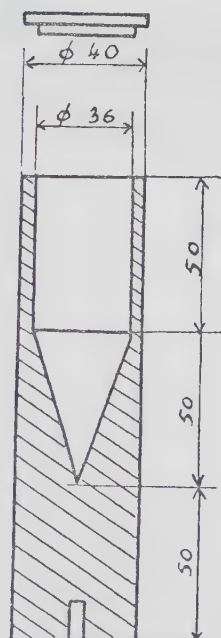


creuset

FIG 3



a



b

FIG 4

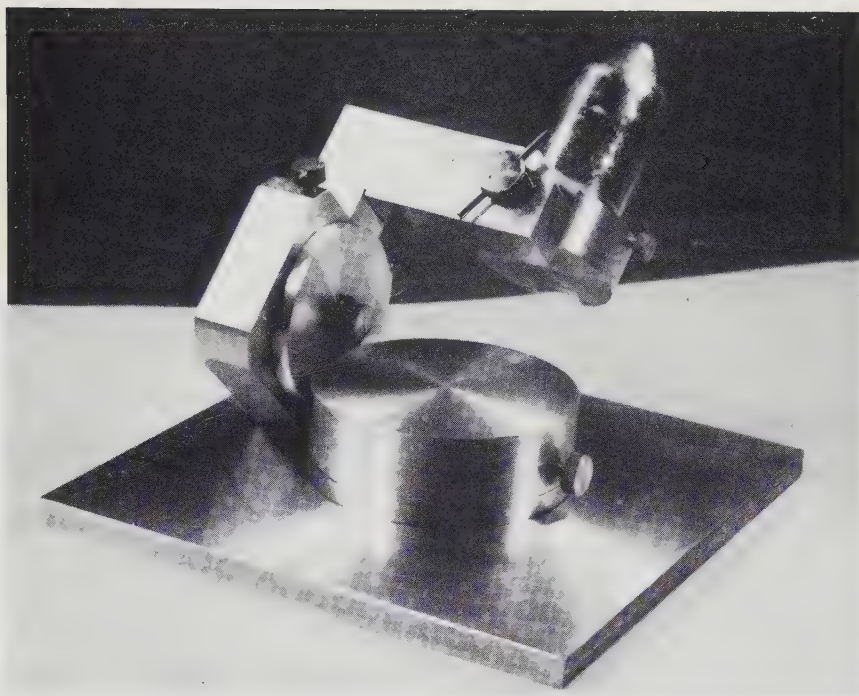


FIGURE 5

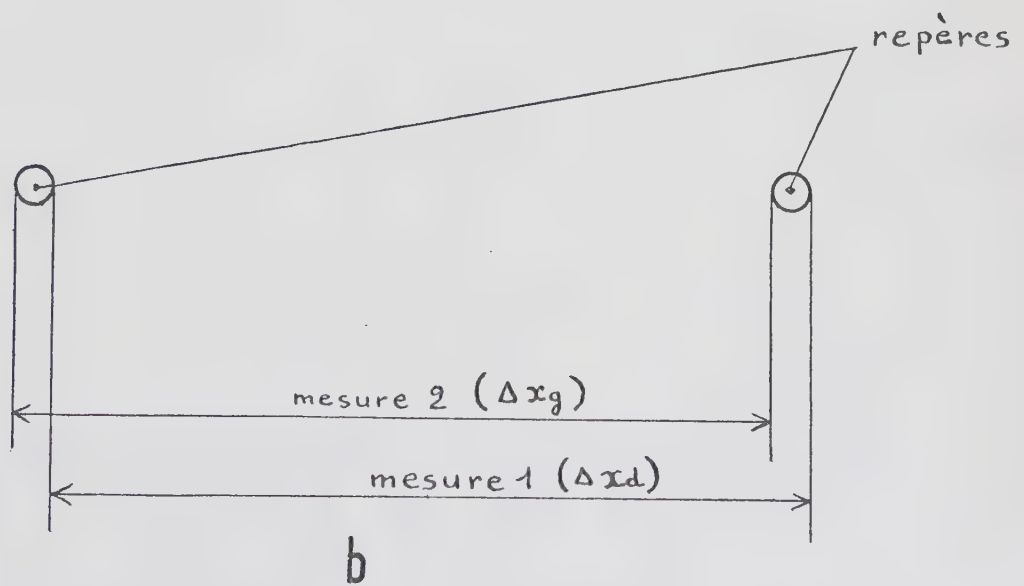
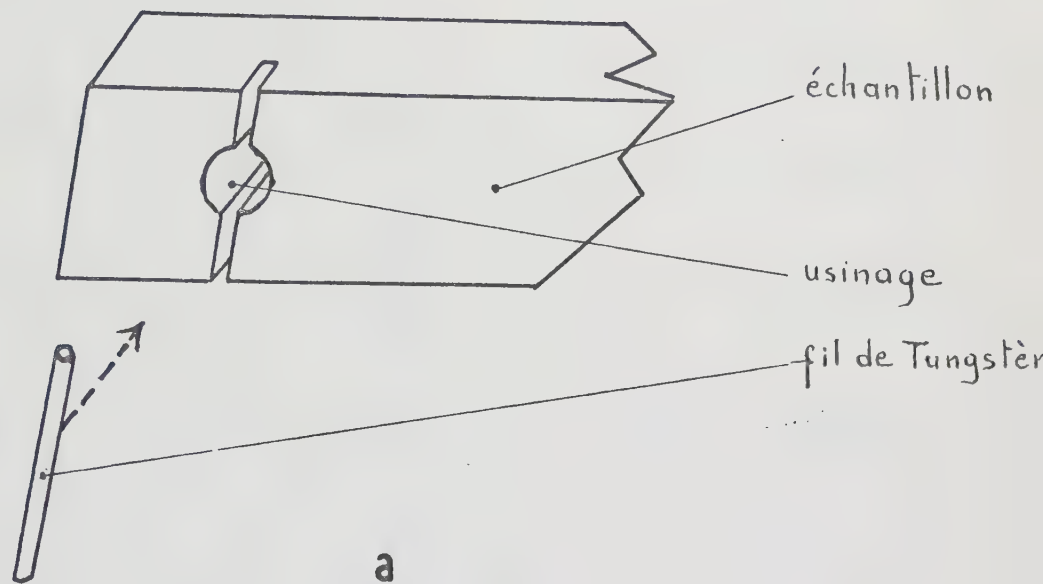


FIG 6

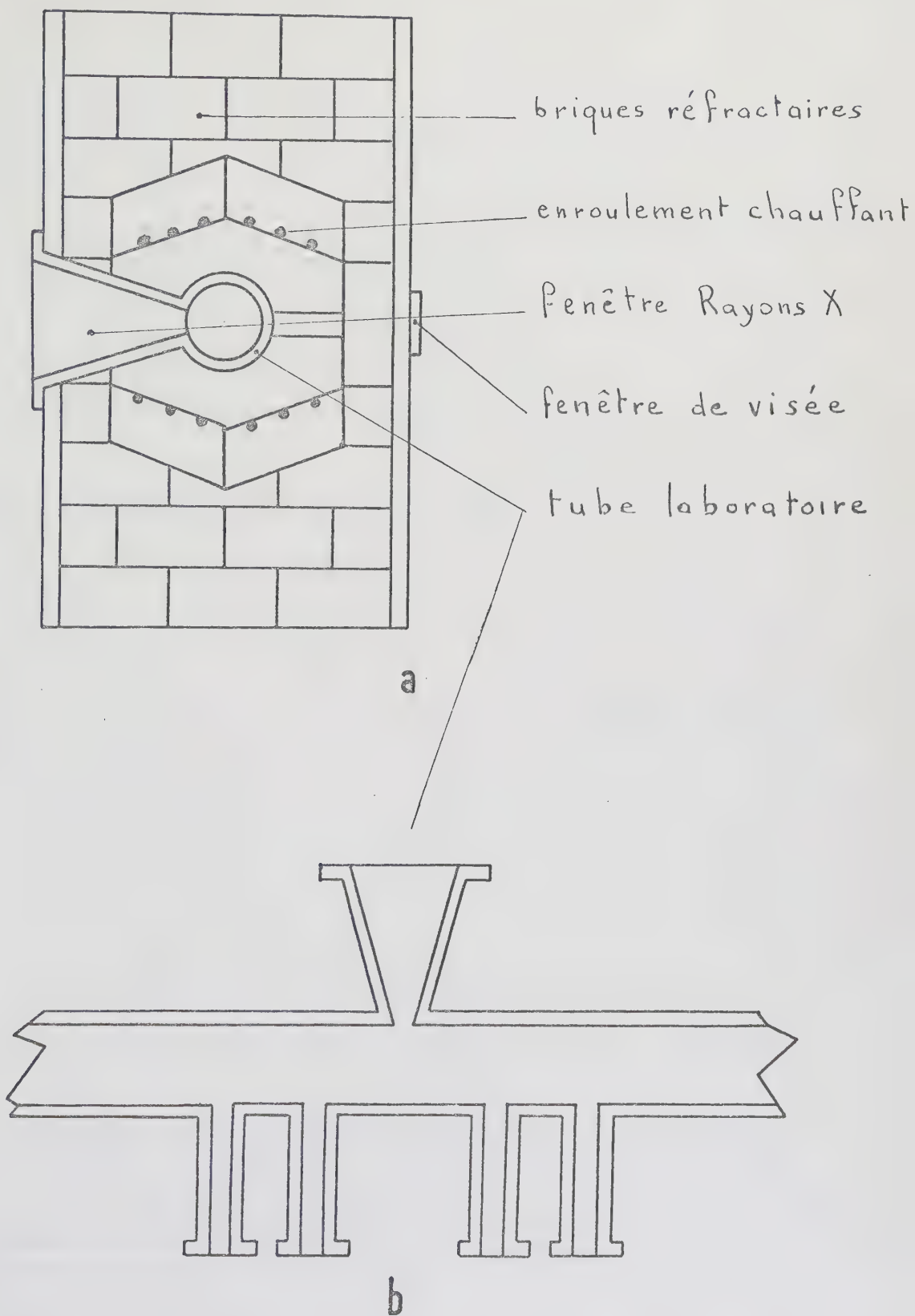
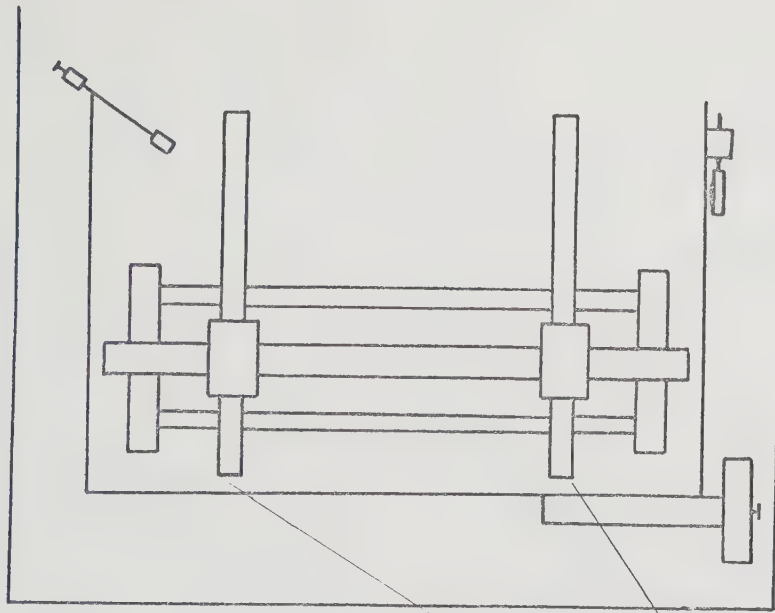
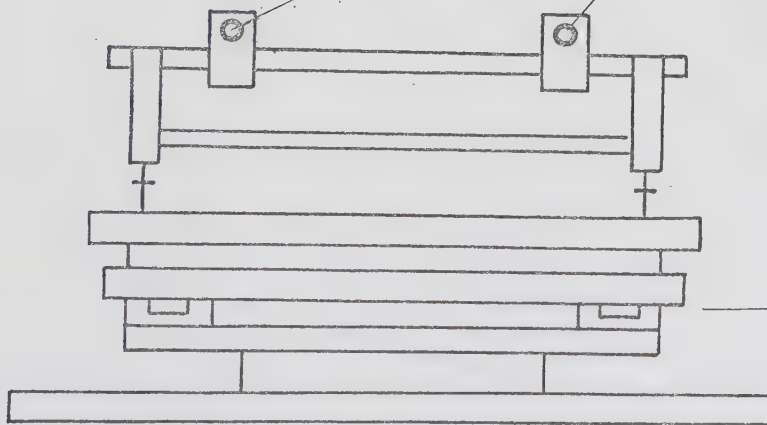


FIG 7



a

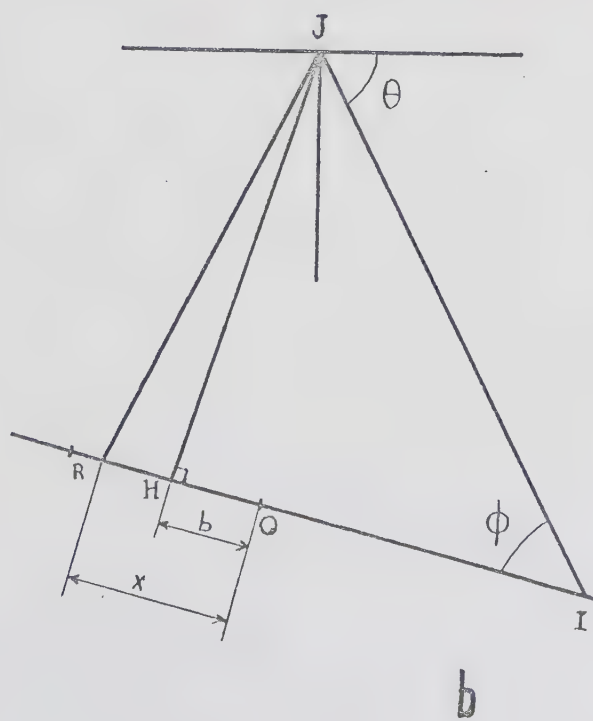
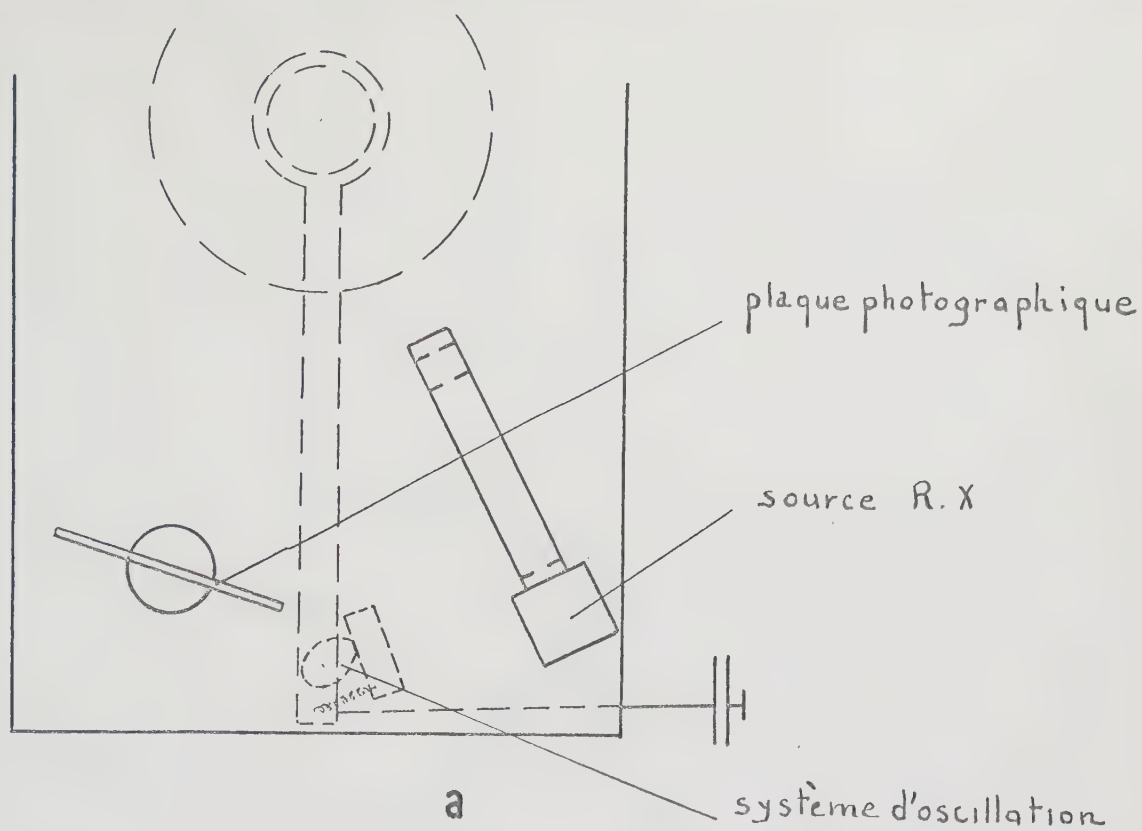
microscopes



mécanisme
d'orientation

b

FIG 8



Géométrie du
Diffractomètre

FIG 9

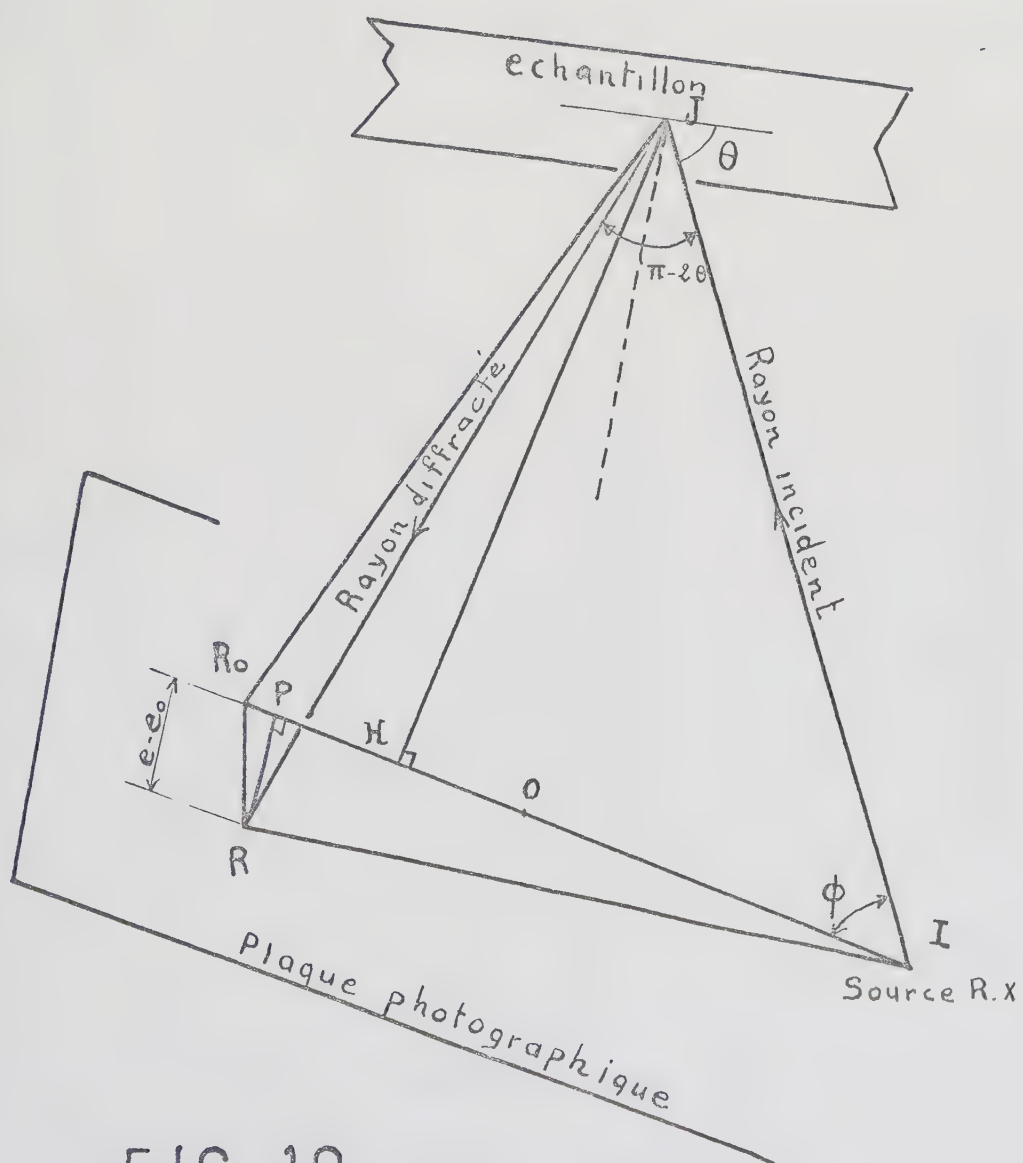
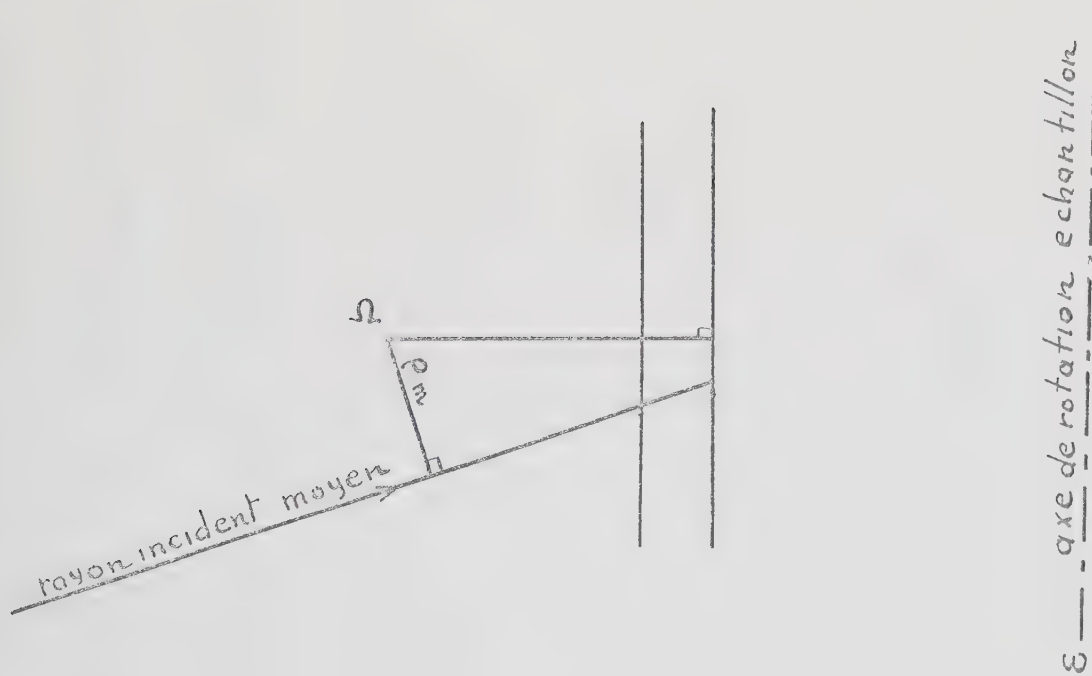
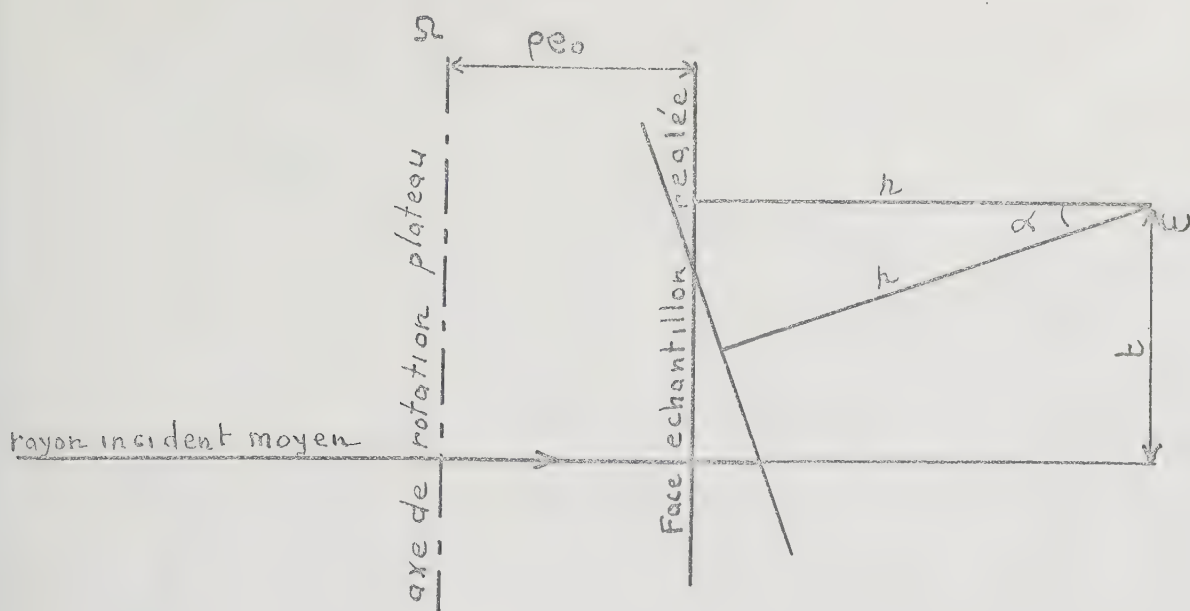


FIG 10



IMPACT DU RAYON INCIDENT MOYEN
VUE DESCRIPTIVE

FIG 11

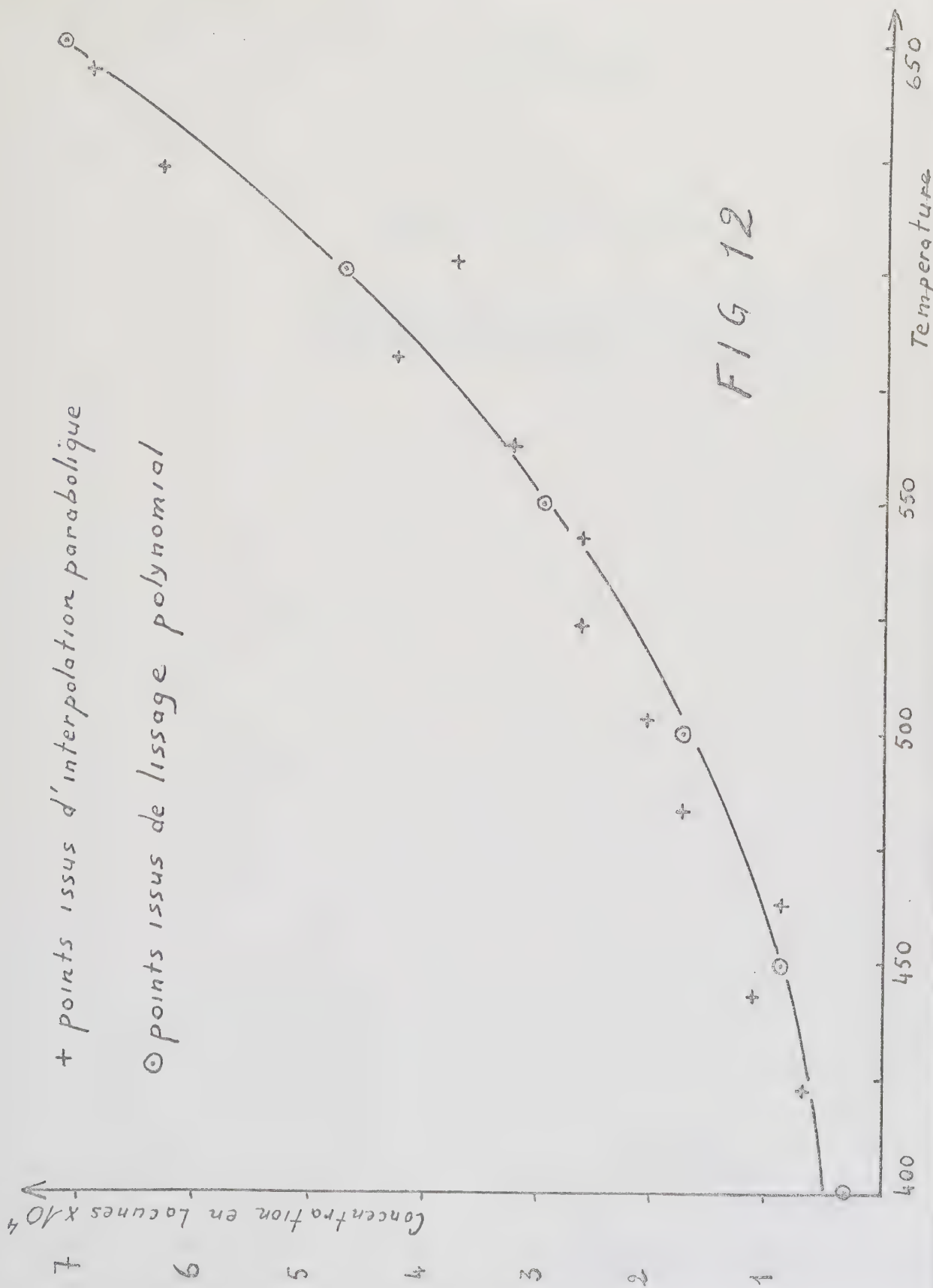


FIG 12

+ points issus d'interpolation parabolique

⊙ points issus de lissage polynomial

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

PLASTICITE DES METAUX SOUS HAUTE PRESSION.

Vu et Approuvé

Nancy, le janvier 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

